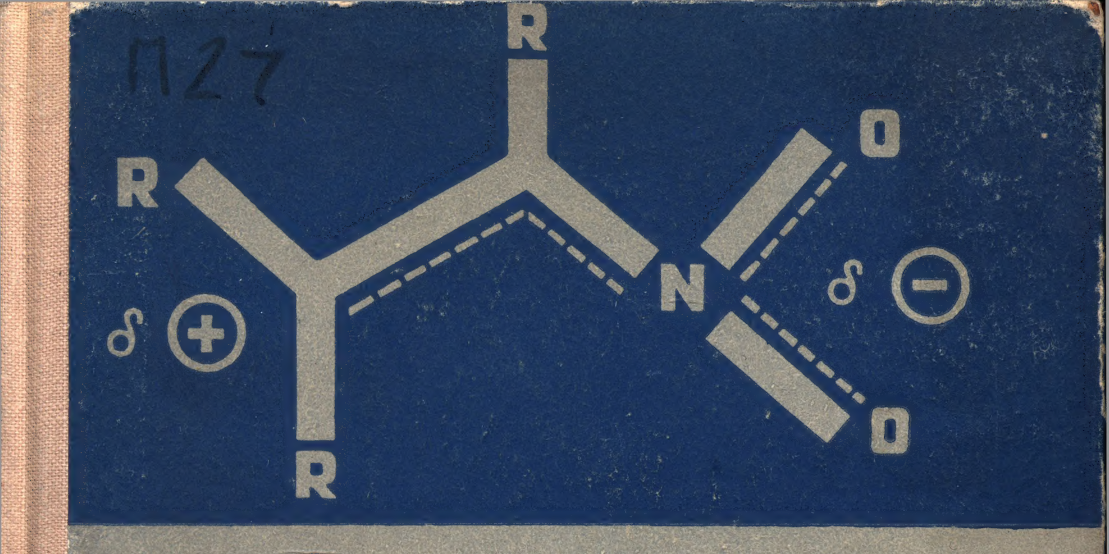
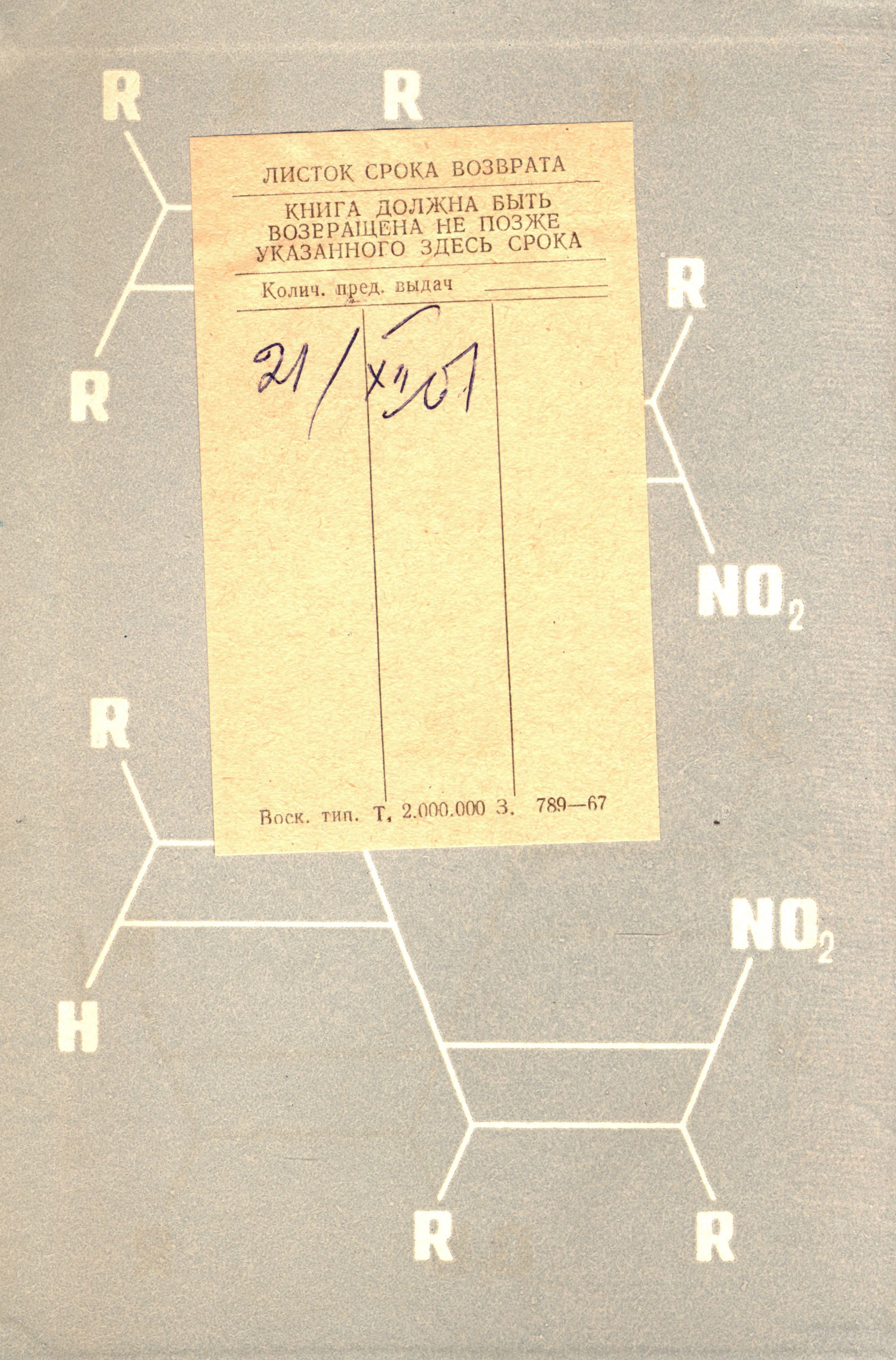
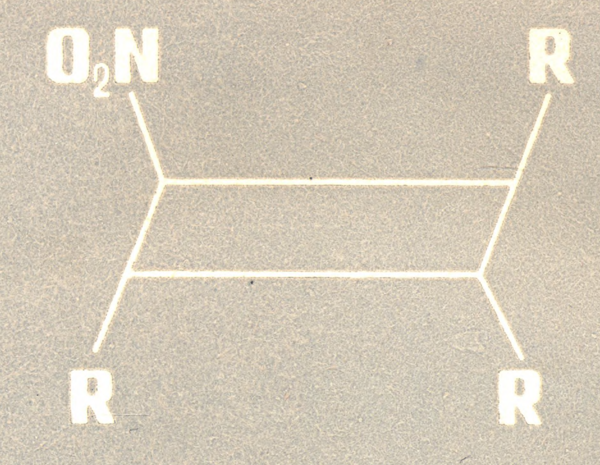


НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

В. В. ПЕРЕКАЛИН, А. С. СОПОВА


R
R
R
R
NO2
R
H
NO2
R
R
ЛИСТОК СРОКА ВОЗВРАТА
КНИГА ДОЛЖНА БЫТЬ ВОЗВРАЩЕНА НЕ ПОЗЖЕ УКАЗАННОГО ЗДЕСЬ СРОКА
Колич. пред. выдач
21 / XII 67
Воск. тип. Т. 2.000.000 З. 789—67



R
NO_2
H
H
O_2N
R

В. В. ПЕРЕКАЛИН, А. С. СОПОВА

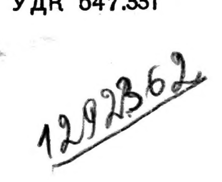
НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

2-е издание,
дополненное и переработанное



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
Москва 1966 Ленинград

УДК 547.331



Монография посвящена описанию методов синтеза и характеристике разнообразных химических превращений непредельных нитросоединений; специальное внимание уделено их химическому строению; указаны области практического применения как самих непредельных соединений, так и продуктов их превращений.

Книга предназначена для широкого круга химиков-органиков, работников научно-исследовательских институтов, преподавателей, студентов старших курсов специальных химических вузов.

2-5-3

ВСЕВОЛОД ВАСИЛЬЕВИЧ ПЕРЕКАЛИН, АЛЕКСАНДРА СЕМЕНОВНА СОПОВА

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

с. 384.

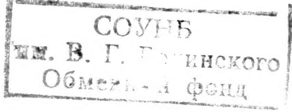
Темплан 1966 г. № 20

Издательство «Химия», Ленинградское отделение
Невский пр., 28

Редактор *С. А. Зонис* Техн. редактор *З. Е. Маркова*
Корректор Л. А. Любович.

Сдано в набор 18/VI 1966 г. Подписано к печати 30/XI 1966 г. М-15982.
Формат 60Х90/16. Бумага типогр. № 1. Тираж 3600 экз. Уч.-изд. л. 30,25. Печ. л. 24.
Цена 2 р. 01 к. Заказ № 244.

Ленинградская типография № 2 им. Евгении Соколовой
Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР.
Измайловский пр., 29





ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Химия непредельных нитросоединений переживает период бурного и всестороннего развития, обусловленного все возрастающим использованием нитросоединений в качестве исходных продуктов для получения огромного числа разнообразных часто практически важных органических соединений.

Во втором издании монографии вновь написаны введение, посвященное характеристике генетических связей различных классов нитросоединений, разделы, описывающие непредельные несопряженные нитросоединения (нитроаллилы — часть первая) и нитроциклопропаны (часть третья). Заново изложен вопрос о строении непредельных нитросоединений. Существенно расширено описание методов синтеза нитро- и динитродиенов и динитротриенов.

В монографии использованы журнальные статьи, авторские свидетельства и патенты, опубликованные до 1966 г. и частично в 1966 г. В нее включены также исследования, выполненные на кафедре органической химии ЛГПИ им. А. И. Герцена в 1961—1966 гг.

В каждой части материал располагается в такой последовательности: методы синтеза, химические превращения, сводные таблицы, литература.

Вследствие большого разнообразия рассматриваемых органических соединений оказалось затруднительным соблюдать единую номенклатуру, поэтому авторы стремились придерживаться принципа удобочитаемости и использовали наиболее употребительные названия.

Часть первая книги написана Ю. В. Басковым и В. В. Перекалиным, вторая — В. В. Перекалиным и А. С. Соповой, часть третья — В. В. Перекалиным и А. С. Соповой совместно с О. И. Юрченко.

Все замечания будут приняты авторами с благодарностью.

ВВЕДЕНИЕ

ВЗАИМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Всесторонние и интенсивные исследования, выполненные в последние десятилетия, дали возможность найти простые пути взаимных превращений различных групп нитросоединений: с открытой цепью (предельных и непредельных), карбоциклических (алициклических, ароматических) и гетероциклических. Эти превращения охватывают широкий круг различных структурных изменений, включающих равновесные изомерные превращения, реакции, протекающие с сохранением углеродного скелета, процессы, связанные с возникновением и разрушением углерод-углеродных связей.

Тесные генетические связи стирают резкие грани между отдельными группами нитросоединений, которые сохраняют, однако, свою индивидуальность и способность к типичным для них химическим превращениям. Ниже приведены наиболее характерные превращения различных групп нитросоединений.

I. Нитроалканы — нитроалкены (нитроаллилы — нитровинилы)

Замещенные нитроалканы в зависимости от их строения по реакции нуклеофильного отщепления легко превращаются в несопряженные (нитроаллилы) и сопряженные (нитровинилы) нитроалкены, превращающиеся при селективном гидрировании в нитроалканы.

В условиях основного катализа нитроаллилы и нитровинилы претерпевают равновесные изомерные превращения, протекающие через стадию общего сопряженного иона.

Обычно равновесие смещается в сторону энергетически более выгодной нитровинильной системы:

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-NO_2$$
$$(H\ (X)\ H)$$

$$\downarrow -HX \qquad\qquad -HX \downarrow$$

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{\underset{H}{C}}-NO_2 \rightleftharpoons \left| \overset{\ominus\delta}{-C}\cdots\overset{\ominus\delta}{C}\cdots C\cdots N\begin{matrix}O\\ \ominus\delta\\ O\end{matrix} \right|^{\ominus} + \overset{\oplus}{HB} \rightleftharpoons -\overset{|}{\underset{H}{C}}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-NO_2$$

$$\downarrow „H"$$

$$-\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{H}{\overset{|}{C}}-NO_2$$

X—OH, OAc, Гал, NO_2.

Известно, что 3-нитро-2-метилпропен-1 (I) и 1-нитро-2-метилпропен-1 (II) в присутствии каталитических количеств метанольного раствора гидроокиси калия при длительном стоянии образуют в первом случае смесь, состоящую из 19% 3-нитро-2-метилпропена-1 и 81% 1-нитро-2-метилпропена-1, а во втором соответственно — из 18% несопряженного и 82% сопряженного изомера. Таким образом, перегруппировка обоих изомеров приводит к практически идентичным смесям, в которых равновесие смещено в сторону сопряженного изомера: [1]

$$\underset{I}{CH_2=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2-NO_2} \overset{B}{\rightleftharpoons} \underset{II}{CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-NO_2}$$

Однако быстрое подкисление 3-нитро-2-метилпропена-1 (I) и 1-нитро-2-метилпропена-1 (II), обработанных водным раствором гидроокиси натрия, в первом случае дает смесь, состоящую из 42% I и 58% II, а во втором — с одинаковым содержанием обоих изомеров (по 50%).

При действии на 3-нитробутен-1 триэтиламина в хлороформе была получена смесь 13% 3-нитробутена-1 и 87% 3-нитробутена-2:[2]

$$CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 \underset{}{\overset{N(C_2H_5)_3}{\rightleftarrows}} CH_3{-}CH{=}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}}{-}CH_3$$

3-Нитропропен-1 в присутствии каталитических количеств этилата натрия изомеризуется на 25% при комнатной температуре в течение года:[3, 4]

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}NO_2 \overset{CH_3CH_2ONa}{\rightleftarrows} CH_3{-}CH{=}CH{-}NO_2$$

К аллилвинильной перегруппировке нитросоединений примыкает обнаруженная И. Ф. Соковишиной, В. В. Перекалиным и др.[5] необычная изомеризация α-нитроокисей в сопряженные нитроалкены. Так, α-окись 3-нитропропана под влиянием оснований, ультрафиолетового и γ-облучения, а также при нагревании превращается в 1-нитропропен-1-ол-3:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH}{-}CH_2{-}NO_2 \longrightarrow \left|\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH}{-}CH{\overset{...}{=}}N\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\right|^{\ominus} H^{\oplus} \longrightarrow \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}{-}CH{=}CH{-}NO_2$$

Структурные факторы оказывают существенное влияние на направление изомеризации, благоприятствуя подчас превращению нитровинильных производных в нитроаллильные.

Так, еще в 1900 г. Л. Буво и А. Валь[6] изомеризовали этиловый эфир 2-нитро-3-метилбутен-2-овой кислоты после обработки его этилатом калия и последующего подкисления соли в несопряженный изомер: этиловый эфир 2-нитро-3-метилбутен-3-овой кислоты

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}}{-}COOC_2H_5 \longrightarrow CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}{-}COOC_2H_5$$

а сопряженный 1-нитро-2-фенилциклопентен-1 в присутствии триэтиламина был превращен в несопряженный 3-нитро-2-фенилциклопентен-2:[7]

C_6H_5 NO_2 (1-нитро-2-фенилциклопентен-1) $\longrightarrow$ C_6H_5 NO_2 (3-нитро-2-фенилциклопентен-2)

Следует учесть, что *цис-транс*-фиксированные нитровинильные системы с жесткими валентными углами являются пространственно более напряженными, чем нитроаллильные, допускающие более свободное изменение пространственной направленности связей. Поэтому нитрометилиденциклогексан и этилциклогексилиденнитро-

ацетат под действием оснований необратимо образуют соответственно 1-(нитрометил)-циклогексен-1 и этилциклогексен-1-нитроацетат (превращение экзоцикличной системы в эндоциклическую): [8, 9]

$$\text{C}_6\text{H}_{10}{=}\text{CH—NO}_2 \xrightarrow{\text{B}} \text{C}_6\text{H}_9\text{—CH}_2\text{—NO}_2$$

$$\text{C}_6\text{H}_{10}{=}\text{C(NO}_2\text{)—COOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{B}} \text{C}_6\text{H}_9\text{—CH(NO}_2\text{)—COOC}_2\text{H}_5$$

Э. С. Липина и В. В. Перекалин [10] обнаружили, что 1,4-динитро-2, 3-диметилбутадиен-1, 3 (I) под влиянием оснований претерпевает винилаллильную перегруппировку и превращается в 2, 3-ди-(нитрометил)-бутадиен-1, 3 (II), и в данном случае изомеризация напряженного *транс*-фиксированного сопряженного динитродиена энергетически вполне оправдана:

$$\underset{\text{I}}{\text{O}_2\text{N—CH}{=}\text{C(CH}_3\text{)—C(CH}_3\text{)}{=}\text{CH—NO}_2} \xrightarrow{\text{B}} \underset{\text{II}}{\text{O}_2\text{N—CH}_2\text{—C(}{=}\text{CH}_2\text{)—C(}{=}\text{CH}_2\text{)—CH}_2\text{—NO}_2}$$

II. Нитробромалкены — нитроциклопропаны

Дегидробромирование продуктов нуклеофильного присоединения к 1-бром-1-нитроалкенам соединений с подвижными атомами водорода в метиленовых группах, не склонных к таутомерным превращениям, приводит к замещенным нитроциклопропанам:

$$\text{O}_2\text{N(Br)C}{=}\text{C}\langle + \text{H}_2\text{CXY} \longrightarrow \text{O}_2\text{N—C(H)(Br)—C}\langle\text{—CH(X)(Y)} \xrightarrow{-\text{HBr}} \text{O}_2\text{N—}\triangle\text{—C(X)(Y)}$$

X, Y — электрофильные заместители.

III. Нитроалкены — нитроциклены (диеновый синтез)

Реакция нитроалкенов с диенами предоставляет широкие возможности получения самых различных нитрокарбоциклических соединений:

A—CH_2; B — H_2, $(CH_2)_n$, $(CH_3)_2$, $(C_2H_5)_2$ и т. д.; $n = 0$, 1, 2, 4.

IV. Нитроалканы — нитроалкены, нитроциклены, нитроарилы, нитрогетерилы

Нитромалоновый диальдегид, реагируя с соединениями, содержащими нуклеофильные центры, связанные с атомами водорода, дает начало самым различным классам нитросоединений: нитродиенам, нитроциклопентадиенам, нитрофенолам, нитропирролам, нитропиразолам, нитрооксазолам, нитропиримидинам и т. д.

A—NH, O; B—CH, N.

V. Нитробромалкены — нитродигидрофураны, нитроалкены — нитропиразолины

Общий метод синтеза нитродегидрофуранов и нитропиразолинов, легко денитрующихся в замещенные пиразолы, заключается во взаимодействии соответственно нитробромалкенов с кето-енолами и нитроалкенов с алифатическими диазосоединениями:

VI. Нитроарилы — нитроциклены, нитроцикланы, нитроалканы

Взаимные превращения замещенных 1,3-динитробензола и 3,5-динитроциклогексена-1 легко осуществляются селективным восстановлением первых натрийборгидридом и окислением, вторых перманганатом калия.[11,12] 1,3,5-Тринитробензол, реагируя с диазометаном, дает устойчивый аддукт — 1,3,5-тринитро-3,4,5,6-диметаноциклогексен-1[13,14] и гидрируется боргидридом до 1,3,5-тринитроциклогексана.[11] 2,4,6-Тринитрофенол восстановлением и гидролизом ступенчато расщепляется до 1,3,5-тринитропентана:[12]

$$O_2N-CH_2CH_2CH(NO_2)CH_2CH_2-NO_2$$

где R-OH: 1. $NaBH_4$; 2. $H^{\oplus}$

$NaBH_4$ / $KMnO_4$, где R - CH_3, COOH, Гал

$NaBH_4$

где R - H: CH_2N_2

VII. Гетероциклы — нитроарилы

Пирилиевые соли, содержащие в 2, 4, 6-положениях алифатические или ароматические остатки, превращаются при действии нитрометана в присутствии оснований (например, третичного бутилата калия) в 2, 4, 6-замещенные нитробензола: [14]

$$\text{2,4,6-}(CH_3)_3C_5H_2O^{\oplus}\ X^{\ominus} \xrightarrow[(CH_3)_3COK]{CH_3-NO_2} \text{2,4,6-}(CH_3)_3C_6H_2NO_2$$

$$\text{2,4,6-}(C_6H_5)_3C_5H_2O^{\oplus}\ X^{\ominus} \xrightarrow[(CH_3)_3COK]{CH_3-NO_2} \text{2,4,6-}(C_6H_5)_3C_6H_2NO_2$$

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Schechter, J. W. Shepherd, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3617 (1964).
2. F. G. Bordwell, E. W. Garbisch, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3588 (1960).
3. Ю. В. Басков, В. В. Перекалин, ЖОХ, **32**, 3106 (1962).
4. Ю. В. Басков, T. Urbański, M. Witanowski, L. Steffaniak, Tetrahedron, **20**, 1519 (1964).
5. И. Ф. Соковишина, В. В. Перекалин, О. М. Лернер, Л. М. Андреева, ЖОрХ, **1**, 636 (1965).
6. L. Bouvealt, E. Vahl, Compt. rend., **131**, 687, 748 (1900).
7. F. G. Bordwell, E. W. Garbisch, J. Org. Chem., **28**, 1765 (1963).
8. E. Eckstein, T. Urbanski, H. Woynowska, Roczn. Chem., **31**, **77** (1957).
9. H. B. Graser, G. A. Kon, J. Chem. Soc., **1934**, 604.
10. Э. С Липина, В. В. Перекалин, ЖОХ, **34**, 3644 (1964).
11. Th. Severin, R. Schmitz Chem. Ber., **95**, 1417 (1962).
12. Th. Severin, M. Adam, Chem. Ber., **96**, 448 (1963).
13. Th. J. De Boer, Nitro Compounds, Tetrahedron, **20**, Suppl. 1, 339 (1964).
14. K. Dimroth, W. Krafft, K. H. Wolf, Nitrocompounds, Tetrahedron, **20**, Suppl. 1, 361 (1964).

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ НЕСОПРЯЖЕННЫЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ (НИТРОАЛЛИЛЫ)

А. МЕТОДЫ СИНТЕЗА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ НЕСОПРЯЖЕННЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Глава I

НИТРОВАНИЕ АЛКЕНОВ, ЦИКЛЕНОВ, АЛКИЛ(АРИЛ)ДИЕНОВ И ГАЛОГЕНАЛЛИЛОВ

При действии различных нитрующих агентов: окиси азота, азотистого ангидрида, тетраокиси азота, азотного ангидрида (исключение составляет закись азота), азотной кислоты, галогенонитрила, ацетилнитрата на алкены, циклены, алкил(арил)диены и галогеналлилы — можно получить непредельные несопряженные нитросоединения.

1. Нитрование окисью азота

Ряд исследователей отрицали возможность взаимодействия окиси азота с алкенами.[1] Действительно, тщательно очищенная окись азота не реагирует с алкенами даже при длительном контакте под давлением. Однако реакция наступает в присутствии двуокиси азота. Так, например, изобутилен с окисью азота при 10 *ат* в присутствии 0,01% двуокиси азота образует смесь продуктов, состоящую из 3-нитро-2-метилпропена-1 (25%), различных нитропроизводных изобутилена и азота.[2]

При рассмотрении механизма этой реакции центральным является вопрос о диспропорционировании окиси азота на двуокись азота и азот, которое может происходить за счет образования промежуточного диазонитрата, гомолитически распадающегося по схеме:[2–5]

$$R\cdot + NO \longrightarrow RNO \xrightarrow{2NO} RN{=}NONO_2 \longrightarrow R\cdot + N_2 + \dot{N}O_3$$

$$\dot{N}O_3 \xrightarrow{NO} 2NO_2$$

Строение алкенов оказывает существенное влияние на выход нитроаллильных и нитровинильных изомеров.

Реакция бутена-1, пентена-1 с окисью азота приводит лишь к сопряженному изомеру, в то время как октен-1 образует смесь, в которой присутствует аллильный изомер.

Алкены изостроения дают несопряженные нитроалкены наряду с незначительной примесью винильных изомеров. Так 2-метилбутен-2, 2, 3-диметилбутен-2, 2, 3-диметилбутен-1 и α-метилстирол образуют соответственно 3-нитро-2-метилбутен-1, 3-нитро-2, 3-диметилбутен-1, 1-нитро-2, 3-диметилбутен-2 и смесь, состоящую из α-нитрометилстирола и β-нитро-α-метилстирола:[6, 7]

$$CH_3C(CH_3)=CHCH_3 \xrightarrow{NO} CH_2=C(CH_3)-CH(NO_2)CH_3$$

$$CH_3C(CH_3)=C(CH_3)_2 \xrightarrow{NO} CH_2=C(CH_3)-C(NO_2)(CH_3)_2$$

$$(CH_3)_2CH-C(CH_3)=CH_2 \xrightarrow{NO} (CH_3)_2C=C(CH_3)CH_2-NO_2$$

$$C_6H_5C(CH_3)=CH_2 \xrightarrow{NO} C_6H_5C(CH_2-NO_2)=CH_2 + C_6H_5C(CH_3)=CH-NO_2$$

Действие окиси азота на диеновые углеводороды изучено только на примере дигидромирисцена (2, 6-диметилоктадиена-2, 6), превращенного в Х-нитродигидромирисцен. Полиизопрен присоединяет одну нитрогруппу на два изопреновых остатка.[8]

Циклены с окисью азота образуют сопряженные и несопряженные нитроциклены. Так, из 1-метилциклогексена-1 получен 1-(нитрометил)-циклогексен-1, а из циклогексена — смесь 1-нитроциклогексена-1 и 3-нитроциклогексена-1:[8]

$$C_6H_9-CH_3 \xrightarrow{NO} C_6H_9-CH_2-NO_2$$

$$C_6H_{10} \xrightarrow{NO} C_6H_9-NO_2 + C_6H_9-NO_2$$

Однако при насыщении циклогексена окисью азота в растворе уксусного ангидрида был выделен лишь 1-нитроциклогексен-1.[9]

Таким образом, реакция окиси азота с непредельными углеводородами с наибольшим успехом может быть применима для получения малодоступных аллильных нитроалкенов разветвленного строения.

2. Нитрование азотистым ангидридом

Реакция между 1-хлор-2-метилпропеном-2 (металлилхлоридом) и нитритом натрия в 50% серной кислоте, приводящая к 1-хлор-3-нитро-2-метилпропену-1 [10], была распространена на аллильные галогениды: [11]

$$CH_2{=}C(CH_3)CH_2Cl \xrightarrow{N_2O_3} O_2N{-}CH_2C(CH_3){=}CHCl$$

При нитровании аллена выделен 2-нитрозо-3-нитропропен-1: [12]

$$CH_2{=}C{=}CH_2 \xrightarrow{N_2O_3} CH_2{=}C(NO){-}CH_2{-}NO_2$$

Азотистый ангидрид превращает сопряженные диены в динитроалкены и нитронитрозосоединения. Так, азотистый ангидрид с 2, 3-диметилбутадиеном-1, 3 образует 1, 4-динитро-2, 3-диметилбутен-2 и димер 1-нитрозо-4-нитро-2, 3-диметилбутена-2: [13, 14]

$$CH_2{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2 \xrightarrow{N_2O_3} O_2N{-}CH_2{-}C(CH_3){=}C(CH_3){-}CH_2{-}NO_2$$

При нитровании азотистым ангидридом циклогексадиена-1, 3 не удалось выделить индивидуальные нитросоединения, однако образование при восстановлении 1, 4-диаминоциклогексена-2 говорит о 1, 4-присоединении: [15]

$$C_6H_8 \xrightarrow{N_2O_3} \left[\text{3-NO-6-}NO_2\text{-циклогексен} \right] \longrightarrow \text{1,4-}(NH_2)_2\text{-циклогексен-2}$$

Циклопентадиен с азотистым ангидридом образует псевдонитрозит, а бициклопентадиен — нитронитрозосоединение. [16] При нитровании α-терпинена нитрозогруппа направляется к менее экранированному третичному углеродному атому цикла: [17, 18]

$$(CH_3)_2CH{-}C_6H_6{-}CH_3 \xrightarrow{N_2O_3} (CH_3)_2CH{-}C_6H_6(NO_2)(NO)(CH_3)$$

α-Феллантрен образует два стереоизомерных нитрозита, которые при действии гидроокиси калия превращаются в нитро-α-феллантрен. [17, 18] Подобного рода превращения претерпевает и β-феллантрен. [18]

3. Нитрование четырехокисью азота

Классические работы Г. Виланда [19] по присоединению четырехокиси азота к сопряженным диенам относятся к началу нынешнего столетия. Так, 1, 4-дифенилбутадиен-1, 3 был превращен в 1, 4-динитро-1, 4-дифенилбутен-2:

$$C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CHC_6H_5 \xrightarrow{N_2O_4} C_6H_5\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}H{-}CH{=}CH{-}\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}HC_6H_5$$

Бутадиен-1, 3, [20–23] 2, 3-диметилбутадиен-1, 3, [24] 2, 3-ди-*трет*-бутилбутадиен-1, 3, [25] 1, 2, 3, 4-тетрахлорбутадиен-1, 3 [26] и их фторопроизводные присоединяют четырехокись азота также в положение 1, 4, а хлоропрен [27, 28] и 2, 3-дифенилбутадиен-1, 3 [29] образуют смесь продуктов 1, 2- и 1, 4-присоединения.

При нитровании четырехокисью азота перфторбутадиена-1, 3 удается выделить два продукта 1, 4-присоединения — 1, 4-динитроперфторбутен-2 и нитрит 4-нитроперфторбутен-2-ола-1: [30]

$$CF_2{=}CF{-}CF{=}CF_2 \xrightarrow{N_2O_4} \begin{cases} O_2N{-}CF_2CF{=}CFCF_2{-}NO_2 \\ O_2N{-}CF_2CF{=}CFCF_2{-}ONO \end{cases}$$

α-Замещенные 1, 4-дифенилбутадиена-1, 3 образуют неустойчивые продукты 1, 2-присоединения, иногда денитрующиеся в процессе реакции в производные мононитробутадиена-1, 3: [31]

$$C_6H_5\underset{R}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH{=}CHC_6H_5 \xrightarrow{N_2O_4} C_6H_5\underset{R}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}H{-}\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}HC_6H_5 \xrightarrow{-HNO_2}$$

$$\longrightarrow C_6H_5\underset{R}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH{=}\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}C_6H_5$$

R — CN.

Порядок присоединения четырехокиси азота к сопряженным диенам в отличие от их реакции с галогенами определяется преимущественно кинетическими факторами. [32]

Если характер нитрования 1, 4-дифенилбутадиена-1,3 зависит от переходного состояния с пониженной электронной плотностью в 1, 4-положениях, то при нитровании хлоропрена, 2, 3-дифенилбутадиена-1, 3 и 1-циано-1, 4-дифенилбутадиена-1,3 на первый план выступают стерические факторы, приводящие к нарушению сопряженной системы связей.

Сведения, касающиеся нитрования несопряженных диенов, ограниченны. Несмотря на утверждение Л. Анри [33] о присоединении двух молей четырехокиси азота к диаллилу, А. Анжели [34] и К. В. Сидоренко [35] воспроизвести эту реакцию не удалось. Однако при нитровании хлористым нитрозилом диаллил дает продукты

присоединения по одной и двум кратным связям: 5-хлор-6-нитро гексен-1 и 2, 5-дихлор-1, 6-динитрогексан.[36]

Ю. В. Басковым и В. В. Перекалиным[37–41] было обнаружено, что нитрование галогеналлилов, главным образом бромаллилов, четырехокисью азота при низких температурах (—20° С) приводит к образованию нитроаллилов. Эта реакция протекает, по-видимому, по гомолитическому синхронному механизму и сопровождается аллильной перегруппировкой:

$$O_2\dot{N} + \underset{\substack{|\\R'}}{\overset{\substack{R\\|}}{C}}=\underset{\substack{|\\R''}}{C}-\underset{\substack{|\\R'''}}{CH}-Br \quad \dot{N}O_2 \longrightarrow O_2N-\underset{\substack{|\\R'}}{\overset{\substack{R\\|}}{C}}-\underset{\substack{|\\R''}}{C}=CH-R''' + BrNO_2$$

$$2BrNO_2 \longrightarrow Br_2 + 2NO_2$$

R	H	CH_3	H	CH_3	CH_3	CH_3	H	CH_3
R′	H	H	H	H	CH_3	CH_3	H	CH_3
R″	H	H	CH_3	H	H	CH_3	Br	H
R‴	H	H	H	CH_3	H	H	H	CH_3

Одновременно, как показано на примере нитрования бромистого аллила, образуются 1, 2, 3-трибромпропан и 1-нитро-2, 3-дибромпропан.

4. Нитрование азотным ангидридом

Метод синтеза несопряженных нитроалкенов нитрованием алкенов азотным ангидридом, предложенный П. Стивенсом и Н. Еммонсом,[42] оказался несколько неожиданным, так как в многочисленных работах Н. Я. Демьянова[43] и других исследователей[44] утверждалось, что основными продуктами в этой реакции являются динитраты с примесью нитронитратов, нитроспиртов и динитроалканов.

Действие на растворы пропена, бутена-1, 2-метилпропена-1 в хлористом метилене при —10° С молярного количества азотного ангидрида приводит соответственно к следующим нитроалкенам: 3-нитропропену-1, 1-нитробутену-2 и 3-нитро-2-метилпропену-1 с одновременным образованием β-нитронитратов, небольших количеств сопряженных изомеров и продуктов окисления:[42]

$$CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow{N_2O_5} CH_2=CH-CH_2-NO_2$$

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow{N_2O_5} CH_3-CH=CH-CH_2-NO_2$$

$$CH_2=\underset{\substack{|\\CH_3}}{C}-CH_3 \xrightarrow{N_2O_5} CH_2=\underset{\substack{|\\CH_3}}{C}-CH_2-NO_2$$

Механизм нитрования алкенов азотным ангидридом, по-видимому, заключается в синхронной реакции иона нитрония с алкеном с отщеплением γ-водородного атома нитрат-анионом:

$$O_2N^{\oplus} \ldots CH_2{=}CH{-}CH_2{-}H \ldots \overset{\ominus}{O}NO_2$$

$$\downarrow$$

$$O_2N{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + HNO_3$$

Циклогексен с азотным ангидридом дает 3- и 4-нитроциклогексен-1, однако в присутствии избытка нитрата триэтиламмония циклогексен образует преимущественно 3-нитроциклогексен-1 (61%) и *цис*-2-нитроциклогексилнитрат (22%):

$$C_6H_{10} \xrightarrow{N_2O_5} C_6H_9NO_2 + C_6H_{10}(NO_2)(ONO_2)$$

В случае камфена выделен с низким выходом *d*, *l*, ω-нитрокамфен.[45]

Б. Нитрование азотной кислотой

Чистая азотная кислота в условиях, исключающих протекание окислительных процессов, и в отсутствие окислов азота (инертный растворитель, —20° С) образует с алкенами только азотнокислые эфиры. Так, изобутилен превращается в этих условиях в *трет*-изобутилнитрат:[46]

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{HONO_2} (CH_3)_2C(ONO_2){-}CH_3$$

При более высокой температуре азотная кислота превращает простейшие алкены в динитраты, нитронитриты, нитронитраты, нитроспирты, динитросоединения, и в качестве вторичных продуктов реакции образуются нитроалкены.[47]

Нитрование азотной кислотой высших алкенов, галогенозамещенных диенов, цикленов приводит к смесям, содержащим несопряженные непредельные нитросоединения.

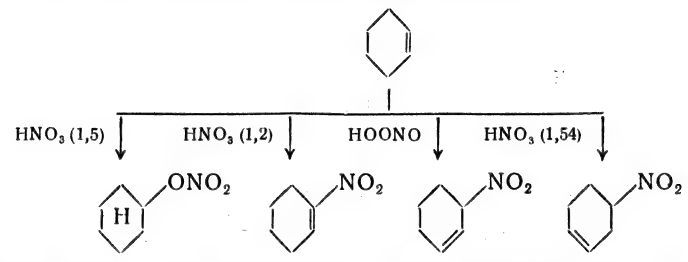
Так 2-этилгексен-1 при действии 80% азотной кислоты при 70—75° С образует 1-нитро-2-этилгексен-2, а октен-1 — 1-нитрооктен-2.[48]

Введение в сферу реакции окислов азота позволяет проводить нитрование даже 20% азотной кислотой. По-видимому, алкены нитруются окислами азота, регенерируемыми азотной кислотой в соответствии с механизмом, предложенным А. И. Титовым. При

этом нитрование сопровождается перемещением кратной связи в β-положение: [49]

$$RCH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{HONO_2} RCH{=}CHCH_2{-}NO_2$$

Концентрированная азотная кислота ($d=1{,}5$) при —20° С превращает циклогексен с небольшим выходом в циклогексилнитрат, [46] повышение температуры приводит к продуктам окисления и нитрования по двойной связи. [50] Азотная кислота ($d=1{,}2$) дает наряду с 3-нитроциклогексеном-1 1-нитроциклогексен-1. [51] Надазотистая кислота по радикальному механизму превращает циклогексен в 3-нитроциклогексен-1, [52] в то время как охлажденная азотная кислота ($d=1{,}54$) образует 4-нитроциклогексен-1: [42]



Нитрование бициклических углеводородов мало исследовано. Известно, что норборнилен образует нитрат, [53] а камфен дает два изомерных мононитросоединения — α- и β-нитрокамфены: [54]

CH_2, CH_2 $\xrightarrow{HONO_2}$ O_2N, CH_2, CH_2 + CH_2, $CH{-}NO_2$

Несопряженный изомер был также получен нитрованием трициклена. [55]

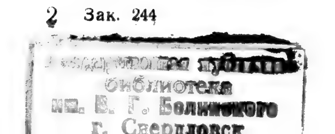
При нитровании азотной кислотой производных 4-андростена нитрогруппа вступает в аллильное положение. [56–58]

6. Нитрование ацетилнитратом

В результате экзотермической реакции алкенов с ацетилнитратом образуются несопряженные нитроалкены наряду с нитроацетатами и нитронитратами. Так, ацетилнитрат в растворе уксусного ангидрида с *цис-* и *транс*-бутеном-2 и 2-метилбутеном-1 образует соответственно 3-нитробутен-1 и 3-нитро-2-метилбутен-1: [59]

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{CH_3COONO_2} CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

$$CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 \xrightarrow{CH_3COONO_2} CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$



Важно подчеркнуть образование в этом процессе несопряженных нитроалкенов, энергетически менее выгодных, чем сопряженные. Образование первых, возможно, протекает через стадию промежуточного восьмицентрового комплекса, образованного алкеном и протонизированным ацетилнитратом. Так, например, *цис*-бутен-2 реагирует по схеме: [59]

$$H(CH_2H)C{=}C(H)CH_3 + CH_3C(=O)ONO_2 \longrightarrow CH_2{=}C(H)-CH(NO_2)-CH_3 + CH_3COOH$$

Алкены изостроения, а также содержащие электронофильные заместители в винильном или аллильном положениях, с трудом реагируют с ацетилнитратом; реакции благоприятствует применение каталитических количеств серной кислоты.

Простейшие циклены с ацетилнитратом дают несопряженные нитроциклены, наряду с нитроацетатами и нитронитратами. Так, циклопентен, циклогексен и 1-метилциклогексен-1 образуют соответственно 3-нитроциклопентен-1, 3-нитроциклогексен-1 и 3-нитро-2-метилциклогексен-1: [59]

$$\text{циклопентен} \xrightarrow{CH_3COONO_2} \text{3-нитроциклопентен-1 } (NO_2)$$

$$\text{R-циклогексен} \xrightarrow{CH_3COONO_2} \text{3-}NO_2\text{-2-R-циклогексен-1}$$

R — H, CH_3.

Нитрование цикленов с заместителями, экранирующими двойную связь (1-фенилциклопентен-1 и 1-фенилциклогексен-1), приводит с небольшими выходами к смеси сопряженного и несопряженного изомера и к нитроацетатам: [60, 61]

$$\text{1-}C_6H_5\text{-циклопентен} \xrightarrow{CH_3COONO_2} O_2N,C_6H_5\text{-циклопентен} + C_6H_5,NO_2\text{-циклопентен} + C_6H_5(OCOCH_3)(NO_2)\text{-циклопентан}$$

7. Нитрование галогенонитрилом

Действие хлористого нитрила на бутадиен-1,3 [62, 63] завершается синтезом смеси из 1-хлор-4-нитробутена-2 и 4-хлор-1-нитробутена-1:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{NO_2Cl} \begin{cases} O_2N{-}CH_2CH{=}CHCH_2{-}Cl \\ O_2N{-}CH{=}CHCH_2CH_2{-}Cl \end{cases}$$

С хлористым нитрозилом бутадиен-1, 3 дает смесь 3-хлор-4-нитробутена-1, 3, 4-дихлорбутена-1 и 2, 3-дихлор-1, 4-динитробутана.[36]

Одновременное присоединение четырехокиси азота и иода к диенам приводит к образованию продуктов 1, 4-присоединения:[64]

$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \xrightarrow[(I_2+N_2O_4)]{NO_2I} O_2N{-}CH_2CH{=}CHCH_2{-}I$$

8. Взаимодействие галогеналкенов с нитритом серебра

Первые попытки получения 3-нитропропена-1 (нитроаллила) относятся к 1872 г., когда В. Майер[65] начал классические исследования по получению нитросоединений из галогенопроизводных и нитрита серебра, и лишь случайность помешала ему тогда выделить его. Появившееся затем сообщение Е. Бракебуша[66] о синтезе нитроаллила из бромистого аллила и нитрита серебра было справедливо опровергнуто Р. Шиффом.[67] Несколько позднее В. Майер и Р. Аскенази[68] все же получили нитроаллил из бромистого аллила и нитрита серебра, а Л. Анри[69] применил для этих целей иодистый аллил:

$$CH_2{=}CHCH_2{-}Br\ (I) \xrightarrow{AgNO_2} CH_2{=}CHCH_2{-}NO_2$$

Реакция В. Майера применяется и в настоящее время для получения труднодоступных несопряженных нитроалкенов или для идентификации вновь полученных нитросоединений. Этим методом синтезированы кроме 3-нитропропена-1[70–73] 2-бром-3-нитропропен-1,[74] 1, 1-дихлор-3-нитропропен-1[75] и другие нитроалкены.[39, 40].

1, 1-Дифтор-2-хлор-4-иод-3-фенилциклобутен-2 при действии нитрита натрия обменивает атом иода на нитрогруппу:[76, 77]

$$\text{Cl}(C_6H_5)\text{-циклобутен}(F_2)(I) \xrightarrow{NaNO_2} \text{Cl}(C_6H_5)\text{-циклобутен}(F_2)(NO_2)$$

21-Иодпрогестерон аналогичным образом превращен в 21-нитропрогестерон.[78]

Распространение метода Н. Корнблюма на аллильные галогениды позволило исключить применение дефицитного нитрита серебра и модифицировать эту реакцию. Так, Г. Такаяма с сотрудниками[79] получили нитроаллил (выход 30%) из бромистого

аллила и нитрита натрия в растворе диметилсульфоксида — метилэтилкетона при 0° С:

$$CH_2{=}CHCH_2{-}Br \xrightarrow{NaNO_2} CH_2{=}CHCH_2{-}NO_2$$

1-Бромгексен-4 в растворе диметилформамида с нитритом натрия превращен в 1-нитрогексен-4 (выход 60%):[80]

$$CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH_2{-}Br \xrightarrow{NaNO_2} CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH_2{-}NO_2$$

ЛИТЕРАТУРА

1. N. V. Sidgwick, The Organic Chemistry of Nitrogen, Oxford, 1949, стр. 213.
2. I. F. Brown, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2480 (1957).
3. L. C. Donaruma, D. I. Carmody, J. Org. Chem., **22**, 635 (1957).
4. F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc., **69**, 776 (1947).
5. L. E. Bemberger, Ber., **30**, 506 (1897).
6. C. A. Burkhard, I. F. Brown, Пат. США 2867669, 1959; C. A., **53**, 11225 (1959).
7. C. A. Burkhard, I. F. Brown, J. Org. Chem., **29**, 2235 (1964).
8. C. F. Bloomfield, C. A. Jeffrey, J. Chem. Soc., **1944**, 120.
9. R. E. Benson, Пат. США 2653995, 1953; C. A., **49**, 10355 (1955).
10. E. C. Koojman, E. Farenhorst, E. G. C. Werner, Rec. trav. chim., **70**, 689 (1950).
11. E. C. Koojman, I. Overhoff, Пат. США 2473341, 1949; C. A., **43**, 6646 (1949); Пат. ФРГ 67926, 1951; C. A., **45**, 10478 (1951).
12. Н. Я. Демьянов, А. А. Иванов, ДАН СССР, **6**, 318 (1934).
13. F. Couturier, Ann. Chem., **26**, 493 (1892).
14. А. А. Иванов, ЖОХ, **16**, 647 (1946).
15. А. С. Онищенко, Изв. АН СССР, ОХН, **1937**, 539.
16. H. Wieland, F. Reindel, Lieb. Ann., **424**, 92 (1921).
17. O. Wallach, Lieb. Ann., **239**, 40 (1887); **324**, 269 (1902); **336**, 9 (1904); **340**, 11 (1905).
18. L. Pesci, Gazz. chim. ital., **16**, 229 (1886).
19. H. Wieland, H. Stenzel, Ber., **40**, 4825 (1908).
20. В. В. Перекалин, О. М. Лернер, ДАН СССР, **129**, 1303 (1959).
21. H. Schlubach, W. Rott, Lieb. Ann., **595**, 59 (1955).
22. C. R. Porter, B. Wood, J. Inst. Petrol., **38**, № 346, 877 (1952).
23. F. Franklin, F. Wilkins, Пат. США 2314615, 1940; C. A., **37**, 5188 (1943); Англ. пат. 532689, 1941.
24. Э. С. Зонис, О. М. Лернер, В. В. Перекалин, ЖПХ, **34**, 711 (1961).
25. K. Backer, Rec. trav. chim., **58**, 660 (1939).
26. E. Müller, F. Hüther, Ber., **64**, 592 (1931).
27. П. Д. Николинский, И. Младенов, К. Кръестева, Годишник, Хим. технол. ин-т, София, **IV**, кн. 1, 63 (1957); **V**, кн. 1, 87 (1958).
28. П. Д. Николинский, И. Младенов, Годишник. Хим. технол. ин-т, **IV**, кн. 1, 69 (1957).
29. C. F. H. Allen, C. G. Eliot, A. Bell, Can. J. Res., **17B**, 75 (1939).
30. И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин, Ю. М. Косырев, И. Н. Сорочкин, К. В. Фросина, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 177.
31. P. Neber, S. Palschke, Ber., **59**, 2140 (1926).
32. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, 1959, стр. 541.
33. L. Henry, Ber., **2**, 279 (1869).
34. A. Angeli, Gazz. chim. ital., **21**, 36 (1891); **23**, 124, 436 (1893).
35. К. В. Сидоренко, ЖРФХО, **36**, 898 (1904).
36. К. А. Оглоблин, А. А. Потехин, ЖОХ, **31**, 2438 (1961).
37. Ю. В. Басков, В. В. Перекалин, ДАН СССР, **136**, 1075 (1961).
38. Ю. В. Басков, В. В. Перекалин, Тезисы докладов Международного симпозиума по нитросоединениям, Варшава, 1963.

39. Ю. В. Басков, В. В. Перекалин, ЖОрХ, **1**, 236 (1965).
40. Ю. В. Басков, Автореф. канд. дисс., ЛГПИ им. А. И. Герцена, 1964.
41. В. В. Перекалин, Tetrahedron, **20**, Suppl. I, Nitro compounds, 135 (1964).
42. T. E. Stevens, N. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6008 (1957).
43. Сборник избранных трудов акад. Н. Я. Демьянова, Изд. АН СССР, 1936.
44. L. B. Haines, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **47**, 1419 (1925).
45. T. E. Stevens, J. Org. Chem., **24**, 865 (1959).
46. A. Michael, G. H. Carlson, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1268 (1935).
47. А. В. Топчиев, Нитрование углеводородов и их производных. Изд. АН СССР, 1956.
48. А. Д. Петров, М. А. Булыгина, ДАН СССР, **77**, 1031 (1951).
49. А. И. Титов, Tetrahedron, **19**, 557 (1963).
50. Д. С. Жук, В. А. Кенпен, Н. А. Покатило. ДАН СССР, **136**, 356 (1961).
51. А. В. Топчиев, Е. А. Фанталова, ДАН СССР, **88**, 83 (1953).
52. T. Inouse, N. Sonoda, S. Tautsumi, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1549 (1963).
53. H. Toivonen, Suomen Kemistilehti, **29B**, 146 (1956).
54. С. С. Наметкин, Е. А. Фанталова, ДАН СССР, **87**, 979 (1952).
55. С. С. Наметкин, А. С. Забродина, ЖРФХО, **57**, 87 (1925).
56. H. I. Ringold, A. Bockers, C. Rosenkranz, Пат. США 3014932, 1962; С. А., **57**, 16714 (1962).
57. A. Bowers, L. C. Ibaner, H. I. Ringold, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3707 (1959).
58. H. I. Ringold, Experienta, **17**, 65 (1961).
59. F. G. Bordwell, E. W. Garbisch, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3588 (1960).
60. F. G. Bordwell, E. W. Garbisch, J. Org. Chem., **28**, 1765 (1963).
61. A. A. Griswold, P. S. Starcher, J. Org. Chem., **31**, 357 (1966).
62. C. M. Himmel, Пат. США 2511915; С. А., **44**, 8360 (1950).
63. А. И. Вильдавская, К. Б. Ралль, А. А. Петров, ЖОрХ, **2**, № 3 (1966).
64. К. Б. Ралль, А. А. Петров, А. И. Вильдавская, ЖОХ, **34**, 3513 (1964); Тезисы докладов научно-технической конференции ЛТИ им. Ленсовета, 1964, стр. 103.
65. V. Meyer, C. Chojnacki, Ber., **5**, 1037 (1872).
66. E. Brackebusch, Ber., **7**, 225 (1874).
67. R. Schiff, Ber., **7**, 1141 (1874).
68. P. Askenasy, V. Meyer, Ber., **25**, 1701 (1892).
69. L. Henry, Bull. Acad. Roy. Belg., (3), **34**, 547 (1898).
70. С. С. Новиков, Г. А. Швейхгеймер, А. А. Дудинская, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 690.
71. N. Kornblum, Organic Reaction, **XII**, 101 (1962).
72. H. B. Hass, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1384 (1953).
73. R. B. Reynolds, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **51**, 279 (1929).
74. Г. Х. Камай, А. Д. Николаева, В. С. Николаев, Л. М. Сафронова, Н. А. Гайдукович, Труды КХТИ, **29**, 141 (1960); **30**, 116 (1962).
75. Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР. ОХН, **1955**, 233.
76. D. Kivelevich, Diss. Abs., **22**, 1015 (1961).
77. R. Breslow, D. Kivelevich, M. J. Mitchell, J. Am. Chem. Soc., **87**, 5132 (1965).
78. A. Bowers, H. I. Ringold, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3711 (1959).
79. H. Takayama, S. Voneda, H. Kitano, H. Fukui, Koggo Kagaki Zasshi, **64**, 1153 (1961).
80. C. L. Stevens, B. Gross, T. Toda, J. Org. Chem., **28**, 1283 (1963).
81. G. S. Hammond, W. D. Emmons, C. O. Parker, B. M. Graybill, J. H. Waters, M. F. Hawthorne, Tetrahedron, **19**, Suppl. 1, 177 (1963).
82. H. Shechter, L. Zeldin, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1276 (1951).
83. C. O. Parker, W. D. Emmons, A. S. Pagano, H. A. Rolewicz, K. S. McCallum, Tetrahedron, **17**, 89 (1962).

Таблица

Несопряженные нитроалкены, арилнитроалкены и их галогенопроизводные

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{matrix}R''\\R'''\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{matrix}R''\\R'''{-}NO_2\end{matrix}$$

№ п.п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Нитрующий реагент	Температура кипения, °С	Выход, вес. %	Литература
1	$Cl_2C{=}CHCH_2{-}NO_2$	$Cl_2C{=}CHCH_2Cl$	$AgNO_2$	47—48/2	14	75
2	$CH_2{=}CHC{=}NOH$ | NO_2	$CH_2{=}CHCH_2NO_2$	$NaNO_2$	т. пл. 68	—	68
3	$CH_2{=}CBrCH_2{-}NO_2$	$CH_2{=}CBrCH_2Br$	$AgNO_2$	73—74/7	18	39
4	$CH_2{=}CCH_2{-}NO_2$ | NO	$CH_2{=}C{=}CH_2$	N_2O_3	89 (разл.)	—	12
5	$CH_2{=}CHCH_2{-}NO_2$	$CH_2{=}CHCH_2Br$	N_2O_4	47—48/32	42	40
6	$O_2N{-}CHClCCl{=}CClCHCl{-}NO_2$	$ClCH{=}CCl{-}CCl{=}CHCl$	N_2O_4	т. пл. 131	20	26
7	$CH_2{=}CHCH_2C(NO_2)_3$	$CH_2{=}CHCH_2Br$	$AgC(NO_2)_3$	60—62/4	47	81
8	$CH_3CCl{=}CHCH_2{-}NO_2$	$CH_3CCl{=}CHCH_2Br$	$AgNO_2$	70—71/8	28	40
9	$CHCl{=}CCH_2{-}NO_2$ | CH_3	$CH_2{=}CCH_2Cl$ | CH_3	$NaNO_2$ H_2SO_4	86/18	50	10
10	$O_2N{-}CH_2CH{=}CHCH_2{-}NO_2$	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	N_2O_4	т. пл. 59—60	36	20
11	$CH_2{=}CHC(NO_2)_2$ | CH_3	$BrCH_2CH_2C(NO_2)_2$ | CH_3	CH_3ONa	59—59,5/4,5	60,3	82
12	$CH_3CH{=}CHCH_2{-}NO_2$	$CH_3CH{=}CHCH_2Br$	$AgNO_2$	75—76/52	32	39
13	$CH_2{=}CHCH{-}NO_2$ | CH_3	$CH_3CH{=}CHCH_2Br$	N_2O_4	65—66/64	34	39

14	$CH_2{=}C(CH_3)CH_2{-}NO_2$	$CH_2{=}C(CH_3)CH_2Br$	N_2O_4	47—48/17	51	39
15	$CH_2{=}C(CH_3)CH_2C(NO_2)_3$	$CH_2{=}C(CH_3)CH_2Br$	$AgC(NO_2)_3$	57/0,35	28	81
16	$CH_2{=}CHCH_2C(NO_2)_3$	$CH_2{=}CHCH_2Br$	$AgC(NO_2)_3$	38—40/0,4	35	83
17	$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2{-}NO_2$	$CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$	NO	60/10	17	6
18	$CH_3CH{=}CHCH(CH_3){-}NO_2$	$CH_3CH{=}CHCH(CH_3)Br$	N_2O_4	64—65/33	39,2	39
19	$CH_3CH{=}C(CH_3)CH_2{-}NO_2$	$CH_3CH{=}C(CH_3)CH_3$	NO	56,5—7,5/9,5	—	6
20	$CH_2{=}C(CH_3){-}CH(CH_3){-}NO_2$	$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2CH_3$	CH_3COONO_2	42—46/7	26	59
21	$(CH_3)_2C{=}CHCH_2{-}NO_2$	$(CH_3)_2C{=}CHCH_2Br$	$AgNO_2$	68—69/18	30	39
22	$(CH_3)_2C(NO_2)CH{=}CH_2$	$(CH_3)_2C{=}CHCH_2Br$	N_2O_4	48—49/18	40	39
23	$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)CH_2{-}NO_2$	$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)CH_2Br$	$AgNO_2$	78—79/17	22	39
24	$CH_2{=}C(CH_3){-}C(NO_2)(CH_3)_2$	$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)CH_2Br$	N_2O_4	63—64/17	41	39
25	$CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH_2CH_2{-}NO_2$	$CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH_2CH_2Br$	$NaNO_2$	53—55/32	65	80
26	$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2{-}NO_2$	$CH_3(CH_2)_4CH_2CH{=}CH_2$	HNO_3	95—97/4	83,2	48

Продолжение

№ п.п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Нитрующий реагент	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
27	$C_3H_7CH{=}CCH_2{-}NO_2$ $\vert$ CH_2CH_3	$C_3H_7CH_2C{=}CH_2$ $\vert$ CH_2CH_3	HNO_3	78—80,5/3	85,3	48
28	X-Нитродигидромирисцен ($X{-}O_2N{-}C_{10}H_{18}$)	2,6-Диметилоктадиен-2.6 ($C_{10}H_{18}$)	NO	66—70/0,001	—	8
29	$O_2N{-}CH_2C{=}CCH_2{-}NO_2$ $\vert\ \ \vert$ $C_4H_9C_4H_9$	$CH_2{=}C{-}C{=}CH_2$ $\vert\ \ \vert$ $C_4H_9C_4H_9$	N_2O_4	т. пл. 132—133	59	25
30	$O_2N{-}CHCH{=}CHCH{-}NO_2$ $\vert\ \ \ \ \ \ \vert$ $C_6H_5\ \ \ \ C_6H_5$	$CH{=}CH{-}CH{=}CH$ $\vert\ \ \ \ \ \ \vert$ $C_6H_5\ \ \ \ C_6H_5$	N_2O_4	т. пл. 158	—	19
31	$O_2N{-}CH_2C{=}CCH_2{-}NO_2$ $\vert\ \ \vert$ $C_6H_5C_6H_5$	$CH_2{=}C{-}C{=}CH_2$ $\vert\ \ \vert$ $C_6H_5C_6H_5$	N_2O_4	т. пл. 151	—	29
32	NO_2 $\vert$ $CH_2{=}C{-}CCH_2{-}NO_2$ $\vert\ \ \vert$ $C_6H_5C_6H_5$	$CH_2{=}C{-}C{=}CH_2$ $\vert\ \ \vert$ $C_6H_5C_6H_5$	N_2O_4	т. пл. 192	—	29
33	$CH_2{=}CHCH_2CH_2CHClCH_2{-}NO_2$	$CH_2{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH_2$	NOCl	79/3	—	36
34	$\left[ON{-}CH_2C{=}CCH_2{-}NO_2\right.$ $\vert\ \ \vert$ $\left.CH_3CH_3\right]_2$	$CH_2{=}C{-}C{=}CH_2$ $\vert\ \ \vert$ CH_3CH_3	N_2O_3	т. пл. 104—105	—	14
35	$O_2N{-}CH_2C{=}CCH_2{-}NO_2$ $\vert\ \ \vert$ CH_3CH_3	$CH_2{=}C{-}C{=}CH_2$ $\vert\ \ \vert$ CH_3CH_3	N_2O_4	т. пл. 70—71	45	24

Глава II

ДЕГИДРАТАЦИЯ НИТРОСПИРТОВ И НИТРОГЛИКОЛЕЙ, ДЕЗАЦИЛИРОВАНИЕ НИТРОЭФИРОВ, ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОГЕНОНИТРОАЛКАНОВ И ДЕНИТРАЦИЯ ПОЛИНИТРОАЛКАНОВ

1. Дегидратация нитроспиртов и нитрогликолей

Дегидратация нитроспиртов и дезацилирование их ацетатов является основным методом синтеза сопряженных нитроалкенов.[1] Использование этого метода для получения несопряженных нитроалкенов изучено на ограниченном количестве объектов. Дегидратация 1-нитро-2-метилпропанола-2 в бензоле над фосфорным ангидридом завершается образованием смеси нитроизомеров с преобладанием несопряженного:[2]

$$CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}OHCH_2{-}NO_2 \longrightarrow CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}CH_2{-}NO_2 + CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}NO_2$$

Дегидратация нитроспиртов, содержащих нитрогруппу при третичном углеродном атоме, протекает за счет водородного атома метиленовой группы, соседней с гидроксилом:[3]

$$R'{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}}}}CHOHCH_2R'' \longrightarrow R'{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}}}}CH{=}CHR''$$

2-Нитро-2-метилпентанол-3, 2-нитро-2-метилгексанол-3 и 3-нитро-3-метилгексанол-4 при нагревании со фталевым ангидридом в присутствии каталитического количества серной кислоты образуют соответственно 2-нитро-2-метилпентен-3 (63%), 2-нитро-2-метилгексен-3 (67%) и 3-нитро-3-метилгексен-4 (37%).

Полинитроспирты легко дегидратируются над серной кислотой:[4]

$$R'{-}CHOHCH_2CH_2\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}(NO_2)_2 \longrightarrow R'{-}CH{=}CHCH_2\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}(NO_2)_2$$

R — алкил, NO_2; R′ — алкил.

Дегидратация над фталевым ангидридом продукта конденсации ацетальдоля с нитрометаном и нитроэтаном приводит преимущественно к диеновой системе, сопряженной с нитрогруппой:[5]

$$CH_3CHOHCH_2CHOH\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H{-}NO_2 \longrightarrow \begin{cases} CH_3CH{=}CHCH{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}{-}NO_2 \\ CH_2{=}CHCH{=}CH\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H{-}NO_2 \end{cases}$$

R—H, CH_3.

Дегидратация 2-метил-2-нитрогександиола-3, 5 — нитрогликоля с третичной нитрогруппой дает нитродиен с несопряженной нитрогруппой: [5]

$$\underset{\displaystyle NO_2}{(CH_3)_2\underset{|}{C}}CHOHCH_2CHOHCH_3 \longrightarrow \underset{\displaystyle NO_2}{(CH_3)_2\underset{|}{C}}CH{=}CHCH{=}CH_2$$

2. Дезацилирование нитроэфиров

Ацетат 2-нитробутанола-3 в присутствии триэтиламина превращается в смесь винильного и аллильного нитроалкенов: [6]

$$CH_3\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \longrightarrow \begin{cases} CH_3\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}}CH{=}CH_2 \\ CH_3\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}}{=}CHCH_3 \end{cases}$$

3-Нитро-2-метилбутилацетат с *трет*-бутилатом калия образует смесь, состоящую приблизительно из 70% несопряженного и 30% сопряженного изомера: [6]

$$CH_3\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}CH_2OCOCH_3 \longrightarrow \begin{cases} CH_3\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH_2 \\ CH_3\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}}{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}CH_3 \end{cases}$$

3. Дегидрогалогенирование нитрогалогеналканов

Этот метод не нашел широкого применения при синтезах нитроалкенов.

1-Бром-3, 3-динитробутан под действием эквимолекулярного количества этилата натрия превращается в 3, 3-динитробутен-1: [7]

$$(O_2N)_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}CH_2CH_2Br \longrightarrow (O_2N)_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}CH{=}CH_2$$

Дегидрохлорирование 3-хлор-4-нитро-2,2,3-триметилбутана 20% раствором едкого кали приводит к смеси нитроалкенов с преобладанием винильного изомера: [8]

$$(CH_3)_3CCCl(CH_3)CH_2{-}NO_2 \longrightarrow \begin{cases} (CH_3)_3CC(CH_3){=}CH{-}NO_2 \\ (CH_3)_3CC({=}CH_2)CH_2{-}NO_2 \end{cases}$$

3-Иод-1-нитропропан при действии оснований превращается в нитроциклопропан. [9]

При дегидробромировании 1-бром-1, 3-динитро-2, 2-диметилпропана происходит замыкание циклопропанового цикла с образованием 1, 2-динитро-3, 3-диметилциклопропана. При действии на последний этилата натрия с последующим подкислением выделен 1, 2-динитро-3-метилбутен-2: [10]

$$O_2N{-}CHBrC(CH_3)_2CH_2{-}NO_2 \xrightarrow{C_2H_5ONa} \underset{O_2N\qquad NO_2}{\overset{CH_3\quad CH_3}{\triangle}} \longrightarrow (CH_3)_2C{=}C(NO_2)CH_2{-}NO_2$$

4. Денитрация полинитроалканов

Денитрация 1, 2-динитро-2-метилпропана приводит к смеси, содержащей 10% аллильного изомера: [11]

$$(CH_3)_2C(NO_2)CH_2{-}NO_2 \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH{-}NO_2 + CH_2{=}C(CH_3)CH_2{-}NO_2$$

1, 1, 1, 3-Тетранитропропан при действии ацетата калия превращается в калиевую соль 1, 1, 3-тринитропропена-2 [12] (принятую первоначально за калиевую соль 1, 1, 3-тринитропропана). [13] Реакция протекает по механизму внутримолекулярного нитрования с последующим отщеплением одной нитрогруппы:

$$(O_2N)_2C\overset{CH_2}{\frown}\overset{\ominus}{C}H{-}NO_2\ (\overset{\oplus}{N}(=O)O^{\ominus}) \longrightarrow \overset{\oplus\ominus}{K}OON{=}C(NO_2){-}CH_2{-}CH(NO_2)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \overset{\oplus\ominus}{K}OON{=}C(NO_2){-}CH{=}CH{-}NO_2$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров, Нитроспирты и их производные, Казань, 1961.
2. N. Levy, C. W. Scaife, A. E. Wilder-Smith, J. Chem. Soc., **1948,** 52.
3. Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров, Г. М. Ханнаков, Авт. свид. СССР № 143787, 1962; Бюлл. изобретений, № 1, 22 (1962).
4. G. B. Linden, Пат. США 936087, 1963.
5. С. С. Новиков, М. С. Бурмистрова, В. П. Горелик, Ю. Г. Чхиквадзе, Изв. АН СССР. ОХН, **1961,** 695.
6. F. G. Bordwell, E. W. Garbisch, J. Am. Chem. Soc., **82,** 3588 (1960).
7. H. Shechter, L. Zeldin, J. Am. Chem. Soc., **73,** 1276 (1951).
8. К. А. Оглоблин, В. Н. Калихевич, А. А. Потехин, В. П. Семенов, ЖОХ, **34,** 170 (1964).
9. P. C. Bay, Пат. США 3100805, 1963.
10. W. G. Brown, F. H. Greenberg, J. Org. Chem., **31,** 391 (1966).
11. A. E. Wilder-Smith, C. W. Scaife, Англ. пат. 580256, 1946; C. A., **41,** 4166 (1947).
12. M. I. Kamlet, I. C. Dacons, I. C. Hoffsommer, J. Org. Chem., **26,** 488 (1961).
13. С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, С. А. Шевелев, И. С. Корсакова, К. К. Бабиевский, ДАН СССР, **124,** 589 (1959); **132,** 846 (1960).

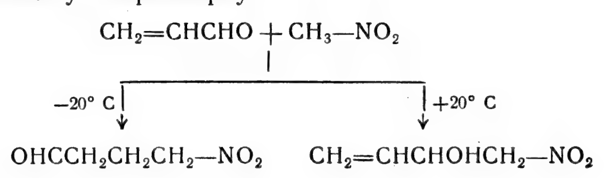
Глава III

КОНДЕНСАЦИЯ НИТРОАЛКАНОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ АЛЬДЕГИДАМИ, КЕТОНАМИ, КИСЛОТАМИ И ЭФИРАМИ

1. Конденсация с непредельными альдегидами

Нитроалканы в зависимости от условий реакции взаимодействуют с непредельными альдегидами: по двойной углерод-углеродной связи или по карбонильной группе.[1] В первом случае получаются ω-нитроальдегиды, а во втором — непредельные нитроспирты, которые в случае наличия первичной или вторичной нитрогрупп дегидратацией могут быть превращены в производные нитробутадиена. Первому направлению реакции благоприятствуют низкая температура и избыток нитроалкана.

Акролеин со 100-кратным избытком нитрометана в присутствии «Тритона Б» при —20° С образует нитромасляный альдегид,[2] а при +20° С реакция, катализируемая карбонатом калия, приводит к непредельному нитроспирту:[3]



Кротоновый альдегид с нитроалканами в присутствии гидроокиси натрия[4, 5] или этилата алюминия[6] образует непредельные нитроспирты. С нитроформом он реагирует одновременно по двойной связи и карбонильной группе, которая регенерируется при действии на гексанитроспирт раствора гидрокарбоната натрия:[7]

$$CH_3CH{=}CH{-}CHO$$

$$\xrightarrow{RR'CH{-}NO_2} CH_3CH{=}CHCHOHC(R)(R'){-}NO_2$$

$$\xrightarrow{CH(NO_2)_3} CH_3CH(C(NO_2)_3){-}CH_2{-}CHOH{-}C(NO_2)_3 \longrightarrow CH_3CH(C(NO_2)_3){-}CH_2{-}CHO$$

Нитроуксусный[8, 9] и нитромалоновый эфиры[10] в присутствии основных катализаторов присоединяются к акролеину, α-метилакролеину и кротоновому альдегиду только по двойной связи.

Малеиновый диальдегид в присутствии метилата натрия образует диоксипроизводное нитроциклопентена:[11]

$$OCH{-}CH{=}CH{-}CHO + CH_3{-}NO_2 \longrightarrow HO{-}C_5H_2(=NOONa){-}OH$$

Непредельные циклические альдегиды с нитроалканами превращаются в нитроспирты:[12]

$$C_6H_9{-}CHO + RCH_2{-}NO_2 \longrightarrow C_6H_9{-}CHOHCH(R){-}NO_2$$

Коричный альдегид при —10° С образует с нитрометаном 4-нитро-1-фенилбутен-1-ол-3,[13, 14] легко дегидратирующийся при действии соляной кислоты в 4-нитро-1-фенилбутадиен-1, 3:[15]

$$C_6H_5CH{=}CHCHO + CH_3{-}NO_2 \longrightarrow C_6H_5CH{=}CHCHOHCH_2{-}NO_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_6H_5CH{=}CHCH{=}CH{-}NO_2$$

Непредельные нитроспирты с тройной связью могут быть получены конденсацией ацетиленовых альдегидов с 2-нитроэтанолом в присутствии каталитических количеств карбоната калия или

гидроокиси калия, приводящей к выделению двух пространственных изомеров нитрогликолей ацетиленового ряда: [16-19]

$$RC\equiv CCHO + \underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}_2CH_2OH \longrightarrow \begin{cases} RC\equiv C\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}CH_2OH \quad \text{эритро-} \\ RC\equiv C\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\overset{\overset{NO_2}{|}}{CH}CH_2OH \quad \text{трео-} \end{cases}$$

Гидрирование подобных ацетиленовых нитрогликолей над палладием, нанесенным на карбонат свинца, приводит к этиленовым нитрогликолям: [19]

$$CH_3(CH_2)_{10}CH_2C\equiv CCHOH\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}CH_2OH \xrightarrow{H_2/Pd-PbCO_3} \underset{H}{\overset{CH_3(CH_2)_{10}CH_2}{}}\!\!>C=C<\!\!\underset{H}{\overset{CHOH\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}CH_2OH}{}}$$

2-Нитро-трео-*цис*-1,3-диоксигептадецен-4

2. Конденсация с непредельными кетонами

2-Метилгексадиен-2,5-он-4 в присутствии основных катализаторов присоединяет нитроалканы по неэкранированной двойной связи: [20]

$$\underset{R'}{\overset{R}{}}\!\!>CH-NO_2 + CH_2=CHCOCH=C(CH_3)_2 \longrightarrow \underset{R'}{\overset{R}{}}\!\!>\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}CH_2CH_2COCH=C(CH_3)_2$$

Применение десятикратного избытка нитроалкана (нитрометана) не дает продукта присоединения по двум двойным связям.

Полинитроалканы (нитроформ, динитроуксусный эфир,[20] 1,1,3,3-тетранитропропан, 1,1,3,3-тетранитробутан[21]) реагируют с 2-метилгексадиен-2,5-оном-4 без катализатора при комнатной температуре.

Взаимодействие эквимолекулярных количеств дибензальацетона с нитроэтаном приводит к 6-нитро-1, 5-дифенилгептен-1-ону-3:[22]

$$\underset{NO_2}{CH_3CH_2} + \underset{C_6H_5}{CH}{=}CHCOCH{=}CHC_6H_5 \longrightarrow CH_3\underset{NO_2}{CH}{-}\underset{C_6H_5}{CH}CH_2COCH{=}CHC_6H_5$$

Аналогично реагируют с ним 2-нитропропан, 2, 2-динитроэтан и нитроформ.[22]

Нитрометан,[23] нитроэтан и динитрометан[22] с дибензальацетоном (при соотношении 1 : 5) образуют производные нитроциклогексанона:

$$O{=}C\begin{matrix}\diagup CH{=}CH{-}C_6H_5\\ \diagdown CH{=}CH{-}C_6H_5\end{matrix} + CH_3{-}NO_2 \longrightarrow O{=}\langle H \rangle\begin{matrix}\diagup C_6H_5\\ {-}NO_2\\ \diagdown C_6H_5\end{matrix}$$

1, 5-Дифенилпентадиен-1, 3-он-5 реагирует с нитроалканами по месту двойной связи, соседней с карбонилом:[24]

$$C_6H_5COCH{=}CHCH{=}CHC_6H_5 + \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\rangle CH{-}NO_2 \longrightarrow C_6H_5COCH_2\underset{\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\rangle C{-}NO_2}{CH}CH{=}CHC_6H$$

1-(Фурил)-5-фенилпентадиен-1, 4-он-3 присоединяет нитроформ к двойной связи, сопряженной с фурановым кольцом:[24]

$$\text{(фурил)}{-}CH{=}CHCOCH{=}CHC_6H_5 + CH(NO_2)_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{(фурил)}{-}CH_2\underset{C(NO_2)_3}{CH}COCH{=}CHC_6H_5$$

Непредельные нитрокетоны могут быть получены конденсацией непосредственно ароматических альдегидов или их шиффовых оснований с нитроацетоном, идущей предпочтительно за счет водородных атомов метильной группы,[25, 26] а также прямым нитровинилированием производных ацетофенона:[27]

$$C_6H_5CHO + CH_3COCH_2{-}NO_2 \longrightarrow C_6H_5CH{=}CHCOCH_2{-}NO_2$$

$$R{-}C_6H_4{-}COCH_3 + (CH_3)_2NCH{=}CH{-}NO_2 \xrightarrow[-(CH_3)_2NH]{}$$

$$\longrightarrow R{-}C_6H_4{-}COCH{=}CHCH_2{-}NO_2$$

3. Конденсация с непредельными кислотами и эфирами

Нитрометан и γ-нитробутират реагируют с метиловым эфиром сорбиновой кислоты в присутствии диизопропиламина в положение 1,4: [28]

$$CH_3CH{=}CHCH{=}CHCOOCH_3 + RCH_2{-}NO_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{NO_2}{\underset{|}{RCH}}{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}CH{=}CHCH_2COOCH_3$$

Некоторые эфиры сопряженных диеновых двухосновных кислот присоединяют нитрометан в положение 1,2: [29]

$$C_6H_5CH{=}CHCH{=}C(COOCH_3)_2 + CH_3{-}NO_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5CH{=}CH\underset{CH_2-NO_2}{\underset{|}{CH}}CH(COOCH_3)_2$$

Успешно протекает реакция нитроалканов с соединениями с активированной тройной связью. Метиловый эфир пропиоловой кислоты в метаноле, тетрагидрофуране, *трет*-бутиловом спирте или избытке нитропроизводного в присутствии каталитических количеств бензилтриметиламмония присоединяет один моль нитроалкана (нитроэтана, 2-нитропропана, нитроциклогексана, 1,1-динитроэтана), образуя производные γ-нитрокротонового эфира: [30]

$$CH_3OOCC{\equiv}CH + \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!CH{-}NO_2 \longrightarrow CH_3OOCCH{=}CH\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}\!\!<\!\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}$$

R — H, CH_3, NO_2;

R′ — CH_3, (H) (циклогексил).

С нитроэтаном выделен также продукт с двумя молями метилпропиолата.

Нитроформ также легко присоединяется по тройной связи пропиоловой кислоты: [31]

$$CH{\equiv}CCOOH + CH(NO_2)_3 \longrightarrow (O_2N)_3CCH{=}CHCOOH$$

Попытки присоединения нитроформа [32, 33] и 1,1,3,3-тетранитропропана [34] по тройной связи винилацетилена и этилового эфира пропиоловой кислоты не увенчались успехом.

3 Зак. 244

Таблица 1

Непредельные нитроспирты и их ацетаты

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}CHO + \underset{R''}{CH_2}{-}NO_2 \longrightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}\underset{OH}{CH}{-}\underset{R''}{CH}{-}NO_2$$

№ п.п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Реагент	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
1	$CH_2{=}CHCHOHCH_2{-}NO_2$	$CH_2{=}CHCHO$	$CH_3{-}NO_2$	100—110/3	—	3
2	$CH_3CH{=}CHCHOHCH_2{-}NO_2$	$CH_3CH{=}CHCHO$	$CH_3{-}NO_2$	78—80/1	33,2	6
3	$CH_2{=}CH\underset{NO_2}{C}(CH_2OH)_2$	$HCHO$	$CH_2{=}CHCH_2{-}NO_2$	т. пл. 45	80	37
4	$CH_3CH{=}CHCHOH\underset{CH_3}{CH}{-}NO_2$	$CH_3CH{=}CHCHO$	$CH_3CH_2{-}NO_2$	87—88/1	30,7	6
5	$CH_2{=}\underset{CH_3}{C}{-}\underset{NO_2}{C}(CH_2OH)_2$	$HCHO$	$CH_2{=}\underset{CH_3}{C}CH_2{-}NO_2$	т. пл. 103—104	—	38
6	$CH_3CH_2OOCCH{=}CHCHOHCH_2{-}NO_2$	$CH_3CH_2OOCCH{=}CHCHO$	$CH_3{-}NO_2$	115—120/0,8	40	39
7	$CH_3CH{=}CHCHOH\underset{CH_2CH_3}{CH}{-}NO_2$	$CH_3CH{=}CHCHO$	$CH_3CH_2CH_2{-}NO_2$	107—108/1	15,6	6
8	$CH_3CH{=}CHCHOH\underset{NO_2}{C}(CH_3)_2$	$CH_3CH{=}CHCHO$	$(CH_3)_2\,CH{-}NO_2$	101/2	—	5
9	$CH_3CH{=}CHCHOH\underset{NO_2}{CH}C_3H_7$	$CH_3CH{=}CHCHO$	$C_3H_7CH_2{-}NO_2$	109/2	—	5
10	$CH_3CH{=}CHCHOHC(CH_3)(NO_2)CH_2CH_3$	$CH_3CH{=}CHCHO$	$CH_3\underset{NO_2}{CH}CH_2CH_3$	110/2,5	—	5
11	$C_6H_5{-}\underset{NO_2}{C}HCHOHCH_3$	CH_3CHO	$C_6H_5{-}CH_2{-}NO_2$	100/0,01	77	40
12	$C_6H_5{-}\underset{NO_2}{C}(CH_2OH)_2$	$HCHO$	$C_6H_5{-}CH_2{-}NO_2$	т. пл. 58—61	—	38
13	$C_6H_5{-}\underset{NO_2}{C}HCHOHCH_2OC_2H_5$	$C_2H_5OCH_2CHO$	$C_6H_5{-}CH_2{-}NO_2$	125—130/03	58	41

Таблица 2

Непредельные нитрокетоны

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH{=}CH_2+\underset{\underset{R''}{|}}{CH_2}{-}NO_2\longrightarrow\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\underset{R''}{|}}{CH}{-}NO_2$$

$$R{-}CH{=}O+CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}NO_2\longrightarrow R{-}CH{=}CH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}NO_2$$

№ п.п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Нитрующий реагент	Температура кипения, °С	Выход, вес. %	Литература
1	$(CH_3)_2C{=}CHCO(CH_2)_2C(NO_2)_3$	$(CH_3)_2C{=}CHCOCH{=}CH_2$	$CH(NO_2)_3$	т. пл. 65—66	84	20
2	$(CH_3)_2C{=}CHCO(CH_2)_2CH(NO_2)_2$	$(CH_3)_2C{=}CHCOCH{=}CH_2$	$CH_2(NO_2)_2$	138—139/2,5	62	20
3	$(CH_3)_2C{=}CHCO(CH_2)_2CH{-}NO_2$	$(CH_3)_2C{=}CHCOCH{=}CH_2$	$CH_3{-}NO_2$	111—112/2,5	31	20
4	$(CH_3)_2C{=}CHCO(CH_2)_2\underset{\underset{CH_3}{\mid}}{C}(NO_2)_2$	$(CH_3)_2C{=}CHCOCH{=}CH_2$	$CH_3CH(NO_2)_2$	135—136/2	65	20
5	$(CH_3)_2C{=}CHCO(CH_2)_2\underset{\underset{CH_3}{\mid}}{CH}{-}NO_2$	$(CH_3)_2C{=}CHCOCH{=}CH_2$	$CH_3CH_2{-}NO_2$	114—115/3	90	20
6	$C_6H_5\underset{\underset{CH_3CH_2CH{-}NO_2}{\mid}}{CH}CH{=}CHCH_2COC_6H_5$	$C_6H_5CH{=}CHCH{=}CHCOC_6H_5$	$CH_3CH_2CH_2{-}NO_2$	т. пл. 95	15	24
7	$C_6H_5\underset{\underset{(CH_3)_2C{-}NO_2}{\mid}}{CH}CH{=}CHCH_2COC_6H_5$	$C_6H_5CH{=}CHCH{=}CHCOC_6H_5$	$(CH_3)_2CH{-}NO_2$	т. пл. 100	56	24

8	$(CH_3)_2C{=}CHCOCH_2CH_2C(NO_2)_2$ $\vert$ $COOC_2H_5$	$(CH_3)_2C{=}CHCOCH{=}CH_2$	$(O_2N)_2CHCOOC_2H_5$	156—158/4	41	20
9	$(CH_3)_2C{=}CHCOCH_2CH_2CH{-}NO_2$ $\vert$ $COOC_2H_5$	$(CH_3)_2C{=}CHCOCH{=}CH_2$	$O_2N{-}CH_2COOC_2H_5$	145—146/2	73	20
10	$(CH_3)_2C{=}CHCO(CH_2)_2CCH_2C(NO_2)_2$ $O_2N\ \ NO_2CH_3$	$(CH_3)_2C{=}CHCOCH{=}CH_2$	$(O_2N)_2CCH_2CH(NO_2)_2$ $\vert$ CH_3	т. пл. 84—85	88	21
11	$[(CH_3)_2C{=}CHCOCH_2CH_2]_2CH{-}NO_2$	$(CH_3)_2C{=}CHCOCH{=}CH_2$	$CH_3{-}NO_2$	198—199/3	10	20
12	(furyl)$-CHCH_2COCH{=}CHC_6H_5$ $\vert$ $C(NO_2)_3$	(furyl)$-CH{=}CHCOCH{=}CHC_6H_5$	$CH(NO_2)_3$	т. пл. 98—100	85	24
13	$[(CH_3)_2C{=}CHCOCH_2CH_2C]_2CH_2$ $O_2N\ \ NO_2$	$(CH_3)_2C{=}CHCOCH{=}CH_2$	$(O_2N)_2CHCH_2CH(NO_2)_2$	т. пл. 54—55	60	21
14	$C_6H_5CHCH{=}CHCH_2COC_6H_5$ $\vert$ $CH_2{-}NO_2$	$C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CHCOC_6H_5$	$CH_3{-}NO_2$	т. пл. 83—84	18	24
15	$C_6H_5CHCH_2COCH{=}CHC_6H_5$ $\vert$ $C(NO_2)_3$	$C_6H_5CH{=}CHCOCH{=}CHC_6H_5$	$CH(NO_2)_3$	т. пл. 96	78	22
16	$C_6H_5CHCH_2COCH{=}CHC_6H_5$ $\vert$ $CH_3CH{-}NO_2$	$C_6H_5CH{=}CHCOCH{=}CHC_6H_5$	$CH_3CH_2{-}NO_2$	т. пл. 188	40	22

Продолжение

№ п.п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Нитрующий реагент	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
17	$C_6H_5CH-CH_2COCH=CHC_6H_5$ | $CH_3C(NO_2)_2$	$C_6H_5CH=CHCOCH=CHC_6H_5$	$CH_3CH(NO_2)_2$	т. пл. 130,5	45	22
18	$C_6H_5CHCH-CHCH_2COC_6H_5$ | CH_3CH-NO_2	$C_6H_5CH=CHCH=CHCOC_6H_5$	$CH_3CH_2-NO_2$	т. пл. 112	12	24
19	$C_6H_5CHCH_2COCH=CHC_6H_5$ | $(CH_3)_2C-NO_2$	$C_6H_5CH=CHCOCH=CHC_6H_5$	$(CH_3)_2CH-NO_2$	т. пл. 205	30	22
20	$H_3CO-C_6H_4-CH=CHCOCH_2-NO_2$	$H_3CO-C_6H_4-CHO$	$CH_3COCH_2-NO_2$	т. пл. 117	84,5	26
21	$H_3C-C_6H_4-CH=CHCOCH_2-NO_2$	$H_3C-C_6H_4-CHO$	$CH_3COCH_2-NO_2$	т. пл. 116,5	66	26
22	$Cl-C_6H_4-CH=CHCOCH_2-NO_2$	$Cl-C_6H_4-CHO$	$CH_3COCH_2-NO_2$	т. пл. 99	49	26
23	$C_4H_3O-CH=CHCOCH_2-NO_2$	C_4H_3O-CHO	$CH_3COCH_2-NO_2$	т. пл. 120	90	26
24	$C_6H_5CH=CHCOCH_2-NO_2$	C_6H_5CHO	$CH_3COCH_2-NO_2$	т. пл. 84	90	26
25	$C_6H_5COCH=CHCH_2-NO_2$	$C_6H_5COCH_3$	$(CH_3)_2NCH=CH-NO_2$	т. пл. 70	—	27
26	$Br-C_6H_4-COCH=CHCH_2-NO_2$	$Br-C_6H_4-COCH_3$	$(CH_3)_2NCH=CH-NO_2$	т. пл. 91	—	27

27	$H_3CO-C_6H_4-COCH=CHCH_2-NO_2$	$H_3CO-C_6H_4-COCH_3$	$(CH_3)_2NCH=CH-NO_2$	т. пл. 76	—	27
28	$C_6H_{10}(NO_2)CH=CHCOC_3H_7$	$C_3H_7COCH=CHCl$	$C_6H_{10}=NOONa$	118—120/0,1	33	42
29	$C_6H_{10}(NO_2)CH=CHCO-C_6H_4-Cl$	$Cl-C_6H_4-COCH=CHCl$	$C_6H_{10}=NOONa$	т. пл. 113—113,5	32	42
30	$C_6H_{10}(NO_2)CH=CHCO-C_6H_4-Br$	$Br-C_6H_4-COCH=CHCl$	$C_6H_{10}=NOONa$	т. пл. 175—176	14	42
31	$C_6H_{10}(NO_2)CH=CHCOC_6H_5$	$C_6H_5COCH=CHCl$	$C_6H_{10}=NOONa$	т. пл. 124—124,5	23	42
32	$C_6H_{10}(NO_2)CH=CHCO-C_6H_4-CH_3$	*n*-$CH_3C_6H_4COCH=CHCl$	$C_6H_{10}=NOONa$	т. пл. 95—96	22	42
33	$C_6H_{10}(NO_2)CH=CHCOCH_3$	$CH_3COCH=CHCl$	$C_6H_{10}=NOONa$	110—112/0,4	34	42
34	$C_6H_{10}(NO_2)CH=CHCOCH_2CH_3$	$CH_3CH_2COCH=CHCl$	$C_6H_{10}=NOONa$	118—120/0,4	34	42

Таблица 3

Непредельные нитронитрилы и нитроэфиры

$$\underset{R}{CH}{=}CH{-}CH{=}CH{-}CN + \underset{R'}{CH_2}{-}NO_2 \longrightarrow O_2N{-}\underset{R'}{CH}{-}\underset{R}{CH}{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CN$$

№ п.п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Нитрующий реагент	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
1	$O_2N{-}\underset{CH_3}{CH}CH_2CH{=}CHCH_2{-}CN$	$CH_2{=}CHCH{=}CH{-}CN$	$CH_3CH_2{-}NO_2$	88/0,05	44	35
2	$O_2N{-}\underset{CH_2CH_3}{CH}CH_2CH{=}CHCH_2{-}CN$	$CH_2{=}CHCH{=}CH{-}CN$	$CH_3CH_2CH_2{-}NO_2$	102/0,07	—	35
3	$O_2N{-}\underset{H_3C\quad CH_3}{C}CH_2CH{=}CHCH_2{-}CN$	$CH_2{=}CHCH{=}CH{-}CN$	$CH_3\underset{CH_3}{CH}{-}NO_2$	т. пл. 38—39	51	35
4	$O_2N{-}\underset{CH_3}{C}\,(CH_2CH{=}CHCH_2{-}CN)_2$	$CH_2{=}CHCH{=}CH{-}CN$	$CH_3CH_2{-}NO_2$	т. пл. 77	65	35
5	$[H]{<}^{NO_2}_{CH_2CH{=}CHCH_2{-}CN}$	$CH_2{=}CH{\cdot}CH = CH{-}CN$	$[H]{-}NO_2$	142/0,08	—	35
6	$O_2N{-}C\,(CH_2CH{=}CHCH_2{-}CN)_3$	$CH_2{=}CHCH{=}CH{-}CN$	$CH_3{-}NO_2$	т. пл. 72	—	35
7	$C_6H_5CH{=}CH\underset{CH_2-NO_2}{CH}CH\,(COOCH_3)_2$	$C_6H_5CH{=}CHCH{=}C\,(COOCH_3)_2$	$CH_3{-}NO_2$	т. пл. 74—75	87	29
8	$CH_2{=}CHCH_2\underset{(CH_3)_2C-NO_2}{C}\,(COOC_2H_5)_2$	$CH_2{=}CHCH_2\underset{Na}{C}\,(COOC_2H_5)_2$	$CH_3\underset{NO_2}{C}ClCH_3$	155/6	46	43
9	$CH_3CH{=}CHCH_2\underset{NO_2}{C}\,(COOC_2H_5)_2$	$CH_3CH{=}CHCH_2Cl$	$K\underset{NO_2}{C}\,(COOC_2H_5)_2$	113—116/2	25	44
10	$CH_3CH{=}CHCH_2\underset{NO_2}{CH}COOC_2H_5$	$CH_3CH{=}CHCH_2Cl$	$\underset{NO_2}{CH_2}COOC_2H_5$	70—72/2	11,5	44
11	$CH_3OOCCH_2CH{=}CH$ $CH_3OOCCH_2CH_2\underset{NO_2}{CH}CHCH_3$	$CH_3CH{=}CHCH{=}CHCOOCH_3$	$O_2N{-}CH_2CH_2CH_2COOCH_3$	142—145/0,05	32	28

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Новиков, И. С. Корсакова, К. К. Бабиевский, Усп. хим., **26**, № 1, 109 (1957).
2. H. Shechter, D. E. Ley, L. Zeldin, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3664 (1952).
3. П. Д. Николинский, И. Младенов, С. Драмов, М. Тепеликян, Годишник. Хим. технол. ин-т, София, **VI**, кн. 2, 93 (1959).
4. G. Fort, A. McLean, J. Chem. Soc., **1948**, 1907.
5. E. F. Degering, A. Sprang, Пат. США 2332482; C. A., **38**, 1750 (1944).
6. F. J. Villani, F. F. Nord, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2608 (1947).
7. BIOS, Final Report, № 709.
8. D. T. Warner, O. A. Mol, Пат. США 1546959, 2546960; C. A., **45**, 8036 (1951).
9. В. М. Беликов, Ю. Н. Белоконь, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 1134.
10. O. A. Mol, D. T. Warner, Пат. США 2599653, 1952.
11. F. W. Lichtenthaler, Angew. Chem., **71**, 84 (1964).
12. T. E. Wood, Пат. США 2673223; C. A., **49**, 5523 (1955).
13. J. Boilesu, Bull. Soc. Chim. France, **1953**, 1007.
14. S. Kanao, J. Pharm. Soc. Japan, **50**, 115 (1930).
15. Н. К. Кочешков, Н. В. Дудыкина, ЖОХ, **28**, 2399 (1958).
16. E. F. Jenny, J. Druey, Helv. chim. acta, **42**, 401 (1959).
17. C. A. Grob, Швец. пат. 351956; C. A., **55**, 24569 (1960).
18. C. A. Grob, F. Cadient, Helv. chim. acta, **40**, 1145 (1957).
19. C. A. Grob, Пат. ФРГ 1117108, 1961; C. A. **56**, 12741 (1962).
20. С. С. Новиков, И. С. Корсакова, Н. Н. Булатова, Изв. вузов. Химия и хим. технол., **III**, 132 (1960).
21. И. С. Иванова, Н. Н. Булатова, С. С. Новиков, Изв. АН СССР. ОХН, **1962**, 1856.
22. С. С. Новиков, И. С. Корсакова, М. Я. Яцковская, ЖОХ, **29**, **3433** (1959).
23. E. P. Kohler, C. S. Deskay, J. Am. Chem. Soc., **46**, 1267 (1924).
24. J. Strumza, S. Altschuler, Israel, J. Chem., **1**, 25, 106 (1963).
25. C. Harries, Lieb. Ann., **319**, 230 (1901).
26. A. Dornow, W. Sassenberg, Lieb. Ann., **602**, 14; **606**, 61 (1957).
27. Th. Severin, B. Brück, Ber., **98**, 3847 (1965).
28. N. J. Leonard, D. L. Felley, E. D. Nicolaides, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1700 (1952).
29. E. P. Kohler, H. Engelbrecht, J. Am. Chem. Soc., **41**, **764** (1919).
30. E. B. Roberson, Diss. Abs., **20**, 2028 (1959).
31. I. Hinl, W. C. Baile, J. Org. Chem., **26**, 2098 (1961).
32. О. М. Лернер, В. В. Перекалин, ДАН СССР, **145**, 804 (1962).
33. K. Klager, Пат. США 2978467, 1961; C. A., **55**, 19793 (1962).
34. H. Feuer, G. Leston, R. Miller, A. T. Helson,, J. Org. Chem., **28**, 339 (1963).
35. J. L. Charlish, N. H. Davies, I. D. Rose, J. Chem. Soc., **1948**, 227.
36. S. A. Allen, Пат. США 598309; C. A., **42**, 4603 (1948).
37. Ю. В. Басков, В. В. Перекалин, ДАН СССР, **136**, 1075 (1961).
38. G. D. Buckley, I. L. Charlish, J. Chem. Soc., **1947**, 1472.
39. Л. А. Яновская, Р. Н. Степанов, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР. ОХН, **1964**, 2094.
40. C. A. Grob, W. von Tscharner, Helv. chim. acta, **33**, 1070 (1950).
41. C. A. Grob, F. Reber, Helv. chim. acta, **33**, 1776 (1950).
42. Н. К. Кочетков, В. Ф. Беляев, Г. С. Дудина, ЖОХ, **32**, 1785 (1962).
43. E. E. van Tamelen, U. G. van Zyl, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2979 (1950).
44. R. N. Boyd, R. J. Kelly, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4600 (1952).

Глава IV

АЛКИЛИРОВАНИЕ НИТРОАЛКАНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Известно, что соли нитроалканов при взаимодействии с алкилгалогенидами по механизму нуклеофильного замещения образуют в случае С-алкилирования замещенные нитросоединения, а в случае О-алкилирования — карбонильные производные, получающиеся в результате распада промежуточных нитрониевых эфиров. Алкилирование солей нитроалканов галогеналкенами изучено в меньшей степени.

В 1873 г. Г. Галл, не выделяя в чистом виде продукт реакции бромистого аллила с натриевой солью нитроэтана, восстановил его в непредельный амин. [1]

А. Ганчу [2] при реакции иодистого аллила с серебряной солью нитроформа не удалось выделить 4, 4, 4-тринитробутен-1. Однако в 1962 г. появились сообщения об обменной реакции между серебряной солью нитроформа с галогеналкенами [3, 4] и галогеналкинами. [5] Бромистый и иодистый аллил, 3-бром-2-метилпропен-1 и 1, 4-дихлорбутин превращены соответственно в 4, 4, 4-тринитробутен-1, 4, 4, 4-тринитро-2-метилбутен-1 и 1, 1, 1, 6, 6, 6-гексанитрогексин-3:

$$CH_2{=}C(R)CH_2Br + AgC(NO_2)_3 \longrightarrow CH_2{=}C(R)CH_2C(NO_2)_3$$

(R — H, CH_3)

$$ClCH_2C{\equiv}CCH_2Cl + AgC(NO_2)_3 \longrightarrow (O_2N)_3CCH_2C{\equiv}CCH_2C(NO_2)_3$$

При действии бромистого аллила на раствор серебряной соли динитроцианометана в ацетонитриле выделяется продукт С-алкилирования: [6]

$$CH_2{=}CHCH_2Br + AgC(NO_2)_2CN \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2C(NO_2)_2(CN)$$

Алкилирование при —20° С 1-хлор-3-нитробутеном-2 натриевой соли 2-нитропропана привело неожиданно к N-окиси 3-метил-4-[1′-нитро-2′-метилэтан]-изоксазолина, образование которой объясняется присоединением по месту двойной связи аниона 2-нитро-

пропана и последующего внутримолекулярного нуклеофильного отщепления хлора:[7]

$$CH_3\overset{\ominus\delta}{\underset{NO_2}{C}}=\overset{\oplus\delta}{C}HCH_2Cl+[(CH_3)_2CNOO]^{\ominus}\overset{\oplus}{Na}\longrightarrow$$

$$\longrightarrow\left|\begin{array}{c}CH_3\ (CH_3)_2C{-}NOO\\ \overset{\ominus}{C}{-}CH\\ N\quad CH_2\\ O\ \ O\ Cl\end{array}\right|^{\ominus}\overset{\oplus}{Na}\longrightarrow\begin{array}{c}CH_3\ (CH_3)_2C{-}NO_2\\ C{-}CH\\ N\quad CH_2\\ O\ \ O\end{array}$$

Алкилирование бромистым аллилом и хлористым кротилом натриевых солей этилнитроацетата и этилнитромалоната протекает с образованием с хорошими выходами продуктов С-алкилирования:[8, 9]

$$RCH{=}CHCH_2X+\overset{\oplus}{Na}\left|\overset{\ominus}{O}ON\overset{R'}{\underset{}{C}}COOC_2H_5\right|\longrightarrow RCH{=}CHCH_2\overset{R'}{\underset{NO_2}{C}}COOC_2H_5$$

R — H, CH_3; R′ — H, $COOC_2H_5$; X — Cl, Br.

Алкил- и арил-α-хлорвинилкетоны, обладающие подвижным атомом хлора, с натриевыми солями 2-нитропропана и нитроциклогексана образуют непредельные кетоны (выход 25—35%), устойчивые к кислотному гидролизу:[10–12]

$$RCOCH{=}CHCl$$

$$\xrightarrow{[(CH_3)_2CNOO]^{\ominus}Na^{\oplus}} RCOCH{=}CH\underset{NO_2}{C}(CH_3)_2$$

$$\xrightarrow{\left[\,(H)\!=\!NOO\,\right]^{\ominus}Na^{\oplus}} (H)\!\begin{array}{l}NO_2\\ CH{=}CHCOR\end{array}$$

R — CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_6H_5, n-$CH_3C_6H_4$, n-Br (Cl) C_6H_4.

При алкилировании нитроалканов простыми аллиловыми эфирами (этоксиэтилиденацетилацетоном или этоксиэтиленбензилацетилацетоном) получены замещенные нитроалкены:[13]

$$(CH_3CO)_2C{=}CHCH_2OC_2H_5+\underset{R}{CH_2}{-}NO_2\longrightarrow(CH_3CO)_2C{=}CHCH_2\underset{R}{CH}{-}NO_2$$

R — H, CH_3, C_2H_5.

Аналогично протекает реакция нитроалканов с этоксипроизводными β, β′-диметилвинилкетона:[14]

$$(CH_3)_2C{=}CHCOCH_2CH_2OC_2H_5+CH_3{-}NO_2\longrightarrow$$
$$\longrightarrow(CH_3)_2C{=}CHCOCH_2CH_2CH_2{-}NO_2$$

Алкилирование бромциклоалкенами (3-бромциклогексеном-1 и бромистым тропилием) натриевой соли 2-нитропропана приводит к неожиданным результатам; в первом случае выделен циклогексанон и оксим ацетона, а во втором — продукт С-алкилирования:[15]

$$\text{H, Br-циклогексен} + \overset{\oplus}{Na}\,\overset{\ominus}{O}ONC(CH_3)_2 \longrightarrow \text{H, } \overset{O}{\uparrow}ON{=}C(CH_3)_2\text{-циклогексан} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{циклогексанон} + HONC(CH_3)_2$$

$$\text{тропилий}\ \overset{\ominus}{Br} + \overset{\oplus}{Na}\,\overset{\ominus}{O}ONC(CH_3)_2 \longrightarrow \text{циклогептатриенил-}\underset{NO_2}{C}(CH_3)_2$$

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Gal, Jahresber. Fortschr. Chem., **26**, 333 (1873).
2. A. Hantsch, K. S. Caldwell, Ber., **39**, 2472 (1906).
3. R. H. Saunders, Пат. США 2993935.
4. G. S. Hammond, W. D. Emmons, C. O. Parker, B. M. Graybill, J. H. Waters, M. F. Hawthorne, Tetrahedron, **19**, Suppl. 1, 177 (1963).
5. P. O. Tawney, Пат. США 3040105, 1962; C. A., **57**, 13609 (1962).
6. C. O. Parker, W. D. Emmons, A. S. Pagano, H. A. Rolewicz, K. S. McCallum, Tetrahedron, **17**, 89 (1962).
7. H. Shechter, F. Conrad, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2716 (1954).
8. R. N. Boyd, R. J. Kelly, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4600 (1952).
9. E. E. Van Tamelen, U. G. van Zyl, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2979 (1950).
10. В. Ф. Беляев, Журн. ВХО им. Менделеева, **9**, 358 (1964).
11. Н. К. Кочетков, В. Ф. Беляев, Г. С. Дудина, ЖОХ, **32**, 1785 (1962).
12. Н. К. Кочетков, В. Ф. Беляев, Журн. ВХО им. Менделеева, **5**, 706 (1960).
13. A. Dornow, A. Lupferts, Lieb. Ann., **606**, 56 (1957).
14. С. А. Вартанян, Ш. А. Шагбатян, Изв. АН Арм. ССР. ОХН, **14**, 43 (1961).
15. M. Bersohn, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2136 (1951); Diss. Abs., **21**, 15 (1961).

Глава V

СИНТЕЗ НИТРОЦИКЛЕНОВ

1. Конденсация нитроалканов с циклическими кетонами

Основным методом получения нитроцикленов является конденсация нитроалканов с циклическими кетонами. В зависимости от условий реакции главными продуктами являются либо циклические

нитроспирты (дегидратирующиеся иногда в ходе реакции), либо нитроциклены.

Так, циклогексанон с нитрометаном в присутствии этилата натрия,[1-9] гидроокиси натрия,[1, 10-12] органических оснований[1, 2, 13, 14] или ионообменных смол[15, 16] образует 1-(нитрометил)-циклогексанол-1, который затем дегидратируется в 1-(нитрометил)-циклогексен-1 при действии тионилхлорида в пиридине,[1, 7] хлорокиси фосфора[1] или пиперидина с азеотропной отгонкой воды:[17]

$$C_6H_{10}{=}O + CH_3{-}NO_2 \longrightarrow C_6H_{10}(OH)(CH_2{-}NO_2) \longrightarrow C_6H_9{-}CH_2{-}NO_2$$

Аналогично протекает конденсация циклогексанона с нитроэтаном,[1, 12, 15] 1-нитропропаном,[1, 5] 2-нитропропаном[6], 2-хлорциклогексанона с нитрометаном,[6] а также метильных гомологов циклогексанона с нитрометаном.[12, 18]

Дегидратация 1-(нитрометил)-циклогексанола-1 над фталевым ангидридом или дезацилирование его ацильного производного приводит к 1-(нитрометил)-циклогексену-1 и изомеру с экзоциклической двойной связью, который легко превращается в несопряженный нитроциклен:[19-22]

$$C_6H_{10}(OH)(CH_2{-}NO_2) \longrightarrow C_6H_9{-}CH_2{-}NO_2; \quad C_6H_{10}{=}CH{-}NO_2 \longrightarrow C_6H_9{-}CH_2{-}NO_2$$

Органические основания (метиламин, этиламин, диэтиламин, пиперидин) катализируют одностадийную конденсацию нитрометана с циклопентаноном,[1] циклогексаноном,[1, 13, 14, 20] циклогептаноном,[23] циклооктаноном[24] с образованием 1-(нитрометил)-цикленов:

$$(H_2C)_n\text{-цикло-}C{=}O + CH_3{-}NO_2 \longrightarrow (H_2C)_n\text{-цикло-}C(=){-}CH_2{-}NO_2$$

$n = 1,\ 2,\ 3.$

Наряду с нитроцикленами при конденсации циклических кетонов с нитроалканами в присутствии органических оснований образуются различные побочные продукты.[1, 14, 25-31]

Непредельные циклические кетоны реагируют с нитрометаном по двойной связи:[18]

$$\text{3-метилциклогексен-2-он} + CH_3{-}NO_2 \longrightarrow \text{3-метил-3-}(CH_2{-}NO_2)\text{-циклогексанон}$$

2,6-Дибензальциклогексанон присоединяет нитрометан только по одной кратной связи.[6]

Алициклические дикетоны с нитрометаном образуют продукты присоединения неустановленного строения.[18]

Циклические дикетоны, содержащие карбонильные группы в разных циклах, например производные бицикло-(1,3,3)-нонандиона-3,7, с нитрометаном в присутствии этилата натрия превращаются в замещенные 2-нитроадаментандиола-1,3:[32, 33]

$$\text{R,R'-бицикло[3.3.1]нонандион} + CH_3{-}NO_2 \longrightarrow \text{(HO)}_2\text{-адамантан-}NO_2$$

Конденсация алициклических енаминов протекает с вытеснением пиперидинового остатка:[31, 34]

$$C_6H_9{-}NC_5H_{10} + CH_3{-}NO_2 \longrightarrow C_6H_9{-}CH_2{-}NO_2$$

2. Конденсация дикетонов с солями нитромалонового диальдегида

Конденсация натрийнитромалонового диальдегида с 1,4-дикетонами протекает с участием их активных метиленовых групп и приводит к различным производным 1-нитроциклопентадиена-2,4.[35–38] Так, эквимолекулярные количества ацетонилацетона и натрийнитромалонового диальдегида реагируют по схеме:[35]

$$CH_3CO{-}CH_2{-}CH_2{-}COCH_3 + (OHC)_2C{=}NO\overset{\ominus}{O}\overset{\oplus}{Na} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO, COCH}_3\text{-циклопентадиен}{=}NO\overset{\ominus}{O}\overset{\oplus}{Na} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO, COCH}_3\text{-циклопентадиен}(H)(NO_2)$$

3. Конденсация нитроалкенов с сопряженными диенами (диеновый синтез)

Присоединение нитроалкенов к сопряженным 1,3-диенам открывает широкие возможности синтеза самых разнообразных нитроцикленов:

$$\text{C=C–C=C} + \text{C=C–}NO_2 \longrightarrow \text{циклогексен–}NO_2$$

Эта реакция детально описана ниже и в ряде обзоров[39, 40] и статей.[41–52]

4. Конденсация полинитроаренов с нуклеофильными реагентами

Ароматические полинитросоединения, в которых электрофильные нитрогруппы нарушают выровненность π-электронной системы ароматических ядер, легко вступают в реакцию нуклеофильного присоединения и образуют циклические непредельные нитросоединения.

Я. Мейзенгеймер[53] показал, что присоединение метилата натрия к тринитробензолу приводит к окрашенному аниону хинольной структуры:

O_2N NO_2 NO_2 $+ CH_3ONa \longrightarrow$ [H OCH_3 O_2N NO_2 N O O]$^{\ominus}$ $Na^{\oplus}$

Аналогичным образом присоединяются амины[54] и другие основания.[55]

Диазометан реагирует с симметричным тринитробензолом (при молекулярном отношении 1 : 3) с образованием исключительно стойкого триметиленового аддукта — 1, 3, 5-тринитро-3, 4, 5, 6-диметаноциклогептена-1:[56, 57]

NO_2 O_2N NO_2 $\xrightarrow{CH_2N_2}$ NO_2 O_2N H NO_2 $\oplus$ $CH_2—N{\equiv}N$ $\xrightarrow{-N_2}$ NO_2 O_2N NO_2 CH_2 $\rightleftarrows$

$\rightleftarrows$ NO_2 O_2N NO_2 $\xrightarrow{CH_2N_2}$ H_2C NO_2 O_2N NO_2 $\xrightarrow{CH_2N_2}$ NO_2 O_2N NO_2

Механизм рассматриваемой реакции был подтвержден методом изотопного обмена, спектрами ЯМР.[56–61]

5. Селективное гидрирование полинитроаренов

Несмотря на большое количество работ по восстановлению полинитроароматических соединений, селективное гидрирование их в нитроциклены до недавнего времени не было осуществлено. Т. Северин с сотрудниками[62–67] показали, что восстановление динитроароматических производных боргидридом натрия приводит к динитроцикленам.

Таблица

Нитроциклены

№ п. п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Реагент	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
1	Cl, C_6H_5, F, F, NO_2	Cl, C_6H_5, F, F, I	$NaNO_2$	т. пл. 64—65	54	68
2	NO_2		CH_3COONO_2	41,5/2	19	69
3	$—CH_2—NO_2$	H, O	$CH_3—NO_2$	89—91/14	—	1
4	NO_2, $—C_6H_5$	$—C_6H_5$	CH_3COONO_2	т. пл. 34	93	70
5	Br, NO_2, NO_2, Br	NOONa, NOONa	Br_2	90—100/0,5	55	63
6	Cl, NO_2, NO_2	Cl, NO_2, NO_2	$NaBH_4$	т. пл. 59	53	62
7	Br, NO_2, NO_2	Br, NO_2, NO_2	$NaBH_4$	т. пл. 75	45	62
8	NO_2		CH_3COONO_2	39/0,3	34	69

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Реагент	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
9	CH_3, NO_2, NO_2	CH_3, NO_2, NO_2	$NaBH_4$	75/0,1	—	62
10	COOH, NO_2, NO_2	COOH, NO_2, NO_2	$NaBH_4$	т. пл. 153	26	62
11	CH_2—NO_2	O, H	CH_3—NO_2	98—102/9	85	1
12	CH_3, NO_2	CH_3	CH_3COONO_2	50,5—51,5/07	36	69
13	CH—NO_2, CH_3	O, H	CH_3CH_2—NO_2	112—125/14	30	1
14	CH_2—NO_2, CH_3	O, H, CH_3	CH_3—NO_2	96—98/9	29	18
15	CH_2—NO_2, CH_3-3 (5)	CH_3, H, O	CH_3—NO_2	94—97/12	30	18

№ п. п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Реагент	Температура кипения, °С	Выход, вес. %	Литература
16	$CH_2—NO_2$ CH_3-2 (6)	CH_3 O	$CH_3—NO_2$	92—93/9	8,3	18
17	$CHCH_2CH_3$ NO_2	O H	$CH_3CH_2CH_2—NO_2$	140—145/12	8	1
18	NO_2 C_6H_5	C_6H_5	CH_3COONO_2	т. пл. 33—35	93	70
19	$CH=CH—C_6H_5$ NO_2 NO_2	$CH=CHC_6H_5$ NO_2 NO_2	$NaBH_4$	т. пл. 135	22	62
20	$CH_2—NO_2$	O H	$CH_3—NO_2$	84—85/1,4—1,6	60	23
21	$CH_2—NO_2$	O H	$CH_3—NO_2$	95—98/4	13,5	24
22	NO_2 NO_2	NO_2 NO_2	$NaBH_4$	т. пл. 84	78	63

Так, 3, 5-динитробензойная кислота, присоединяя два эквивалента водорода, образует тринатриевую соль 3, 5-динитроциклогексен-1-карбоновой кислоты, при подкислении которой выделена свободная 3, 5-динитроциклогексен-1-карбоновая кислота:[63]

$$\text{HOOC}-C_6H_3(NO_2)_2 \xrightarrow{NaBH_4} \left[{}^{\ominus}OOC-C_6H_5(=NOO^{\ominus})_2 \right]^{3\ominus} 3\overset{\oplus}{Na} \xrightarrow{H^{\oplus}} \text{HOOC}-C_6H_7(NO_2)_2$$

ЛИТЕРАТУРА

1. H. B. Fraser, G. A. R. Kon, J. Chem. Soc., **1934**, 604.
2. Г. В. Шемшуренко, В. И. Бурмистров, ЖПХ, **36**, 431 (1963).
3. G. A. R. Kon, J. Chem. Soc., **1951**, 843.
4. C. A. Grob, F. Reber, Helv. chim. acta, **33**, 1776 (1950).
5. Л. М. Козлов, Э. Ф. Финк, Б. Г. Лиоберг, Труды КХТИ, **23**, 148 (1957).
6. Л. М. Козлов, Э. Ф. Финк, Труды КХТИ, **26**, 53 (1959).
7. C. A. Grob, W. von Tscharner, Helv. chim. acta, **33**, 1070 (1950).
8. D. V. Nightingale, F. B. Erickson, N. C. Knight, J. Org. Chem., **15**, 782 (1950).
9. P. I. Caroll, J. D. White, M. E. Wall, J. Org. Chem., **28**, 1240 (1963).
10. F. F. Blicke, N. I. Doorenbos, R. H. Cox, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2924 (1952).
11. F. F. Blicke, Пат. США 2846474, 1958; C. A., **53**, 2120 (1959).
12. T. E. Wood, R. I. Cadorin, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5504 (1951).
13. H. J. Dauben, H. J. Ringold, K. H. Wade, A. D. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2359 (1951).
14. A. Lambert, A. Lowe, J. Chem. Soc., **1947**, 1517.
15. M. Astle, F. Abbott, J. Org. Chem., **21**, 1228 (1956).
16. А. В. Топчиев, В. П. Алания, М. В. Вагин, ДАН СССР, **151**, 350 (1963).
17. Z. Eckstein, T. Urbanski, H. Wojnowska, Roczn. Chem., **31**, 1177 (1957).
18. D. V. Nightingale, F. B. Erickson, J. Shackelford, J. Org. Chem., **17**, 1005 (1952).
19. B. D. Buckley, C. W. Scaife, Англ. пат. 595282, 1947; C. A., **42**, 3773 (1948).
20. Z. Eckstein, T. Urbanski, H. Wojnowska, Bull. Acad. Polon. Sci., CI, III, **5**, 219 (1957).
21. Z. Eckstein, T. Urbanski, T. Kraczkiewicz, H. Wojnowska, Bull. Acad. Polon. Sci., CI, III, **5**, 315 (1957).
22. H. Całus, Z. Eckstein, W. Sobotka, T. Urbanski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., **9**, 725 (1961).
23. Z. Eckstein, A. Sacha, T. Urbanski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., **5**, 213 (1957).
24. Z. Eckstein, A. Sacha, W. Sobotka, T. Urbanski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., **6**, 621 (1958).
25. D. V. Nighttingal, D. A. Reich, F. B. Erickson, J. Org. Chem., **23**, 236 (1958).

26. H. O. House, R. W. Magin, J. Org. Chem., **28**, 647 (1963).
27. W. E. Noland, R. J. Sandberg, Tetrahedron, Letters, **7**, 295 (1962).
28. D. V. Nighttingal, S. Miki, D. H. Heintz, D. A. Reich, J. Org. Chem., **28**, 642 (1963).
29. W. E. Noland, R. J. Sundberg, M. L. Michaelson, J. Org. Chem., **28**, 3576 (1963).
30. W. E. Noland, R. J. Sundberg, J. Org. Chem., **28**, 3150 (1963).
31. Z. Eckstein, A. Sacha, W. Sobotka, Roczn. Chem., **34**, 1329 (1960).
32. H. Stetter, P. Tacke, Ber., **96**, 684 (1963).
33. H. Stetter, J. Mayer, Angew. Chem., **71**, **430** (1959).
34. Z. Eckstein, A. Sacha, W. Sobotka, Bull. Polon. Acad. Sci., **7**, 295 (1959).
35. W. J. Hale, J. Am. Chem. Soc., **34**, 1580 (1912).
36. W. J. Hale, L. Thorp, J. Am. Chem. Soc., **35**, 68, 262 (1913).
37. W. J. Hale, E. E. Britton, J. Am. Chem. Soc., **41**, 1020 (1919).
38. W. J. Hale, Ber., **45**, 1596 (1912).
39. А. С. Онищенко, Диеновый синтез, Изд. АН СССР, 1963.
40. С. С. Новиков, Г. А. Швехгеймер, А. А. Дудинская, Усп. хим., **29**, 187 (1960).
41. А. А. Дудинская, Г. А. Швехгеймер, С. С. Новиков, Изв. АН СССР. ОХН, **1960**, 1858; **1961**, 522, 524.
42. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров, Р. А. Иванова, ЖОХ, **33**, 3512 (1963).
43. А. А. Дудинская, С. С. Новиков, Г. А. Швехгеймер, Изв. АН СССР. ОХН, **1965**, 2024.
44. B. M. Teelter, M. J. Dauring, J. C. Cowan, Пат. США 2011945, 1959; C. A., **54**, 5511 (1960).
45. M B. Neher, E. W. Goldberg, R. W. Fairchild, J. Org. Chem., **26**, 5220 (1961).
46. A. Feuer, R. Miller, C. B. Lawyer, J. Org. Chem., **26**, 1357 (1961).
47. M. L. Drake, C. M. Kraebel, J. Org. Chem., **26**, 41 (1961).
48. H. Burkett, W. Wright, J. Org. Chem., **25**, 276 (1960).
49. В. Ф. Кучеров, И. А. Гуревич, Изв. АН СССР. ОХН, **1962**, 363.
50. Г. М. Сегаль, Л. П. Рыбкина, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР. ОХН, **1963**, 1253.
51. М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин, Н. А. Несмеянов, Изв. АН СССР. ОХН, **1963**, 899.
52. D. B. Roll, B. I. Nist, Tetrahedron, **20**, 2851 (1964).
53. J. Meisenheimer, Lieb. Ann., **323**, 205 (1902).
54. R. Foster, R. K. Maekil, J. Chem. Soc., **1962**, 3843.
55. Th. Severin, Angew. Chem., **70**, 164 (1958).
56. Th. J. de Boer, J. C. van Velzen, Rec. trav. chim., **78**, 947 (1959).
57. Th. J. de Boer, J. C. van Velzen, Rec. trav. chim., **81**, 160 (1962).
58. J. Smidh, Th. J. de Boer, Rec. trav. chim., **79**, 1235 (1960).
59. Th. J. de Boer, J. C. van Velzen, Rec. trav. chim., **79**, 231 (1960).
60. Th. J. de Boer, J. C. van Velzen, Rec. trav. chim., **79**, 430 (1960).
61. Th. J. de Boer, Nitro Compounds, Tetrahedron, **20**, Suppl. I, 339 (1964)
62. Th. Severin, M. Adam, Ber., **96**, 448 (1963).
63. Th. Severin, R. Schmitz, Ber., **95**, 1417 (1962).
64. Th. Severin, R. Schmitz, H. L. Temme, Ber., **97**, 467 (1964).
65. Th. Severin, R. Schmitz, H. L. Temme, Ber., **96**, 2499 (1963).
66. Th. Severin, Тезисы докладов Международного симпозиума по нитросоединениям, Варшава, 1963.
67. Th. Severin, R. Schmitz, M. Adam, Ber., **96**, 3076 (1963).
68. R Breslow, D. Kivelevich, M. J. Mitchell, J. Am. Chem. Soc., **87**, 5132 (1965).
69. F. G. Bordwell, E. W. Garbisch, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3588 (1960).
70. F. G. Bordwell, E. W. Garbisch, J. Org. Chem., **28**, 1765 (1963).

Б. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ НЕСОПРЯЖЕННЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Глава VI
ИЗОМЕРИЗАЦИЯ И КОНДЕНСАЦИЯ

1. Изомеризация

Ю. В. Басковым и В. В. Перекалиным,[1–3] а также С. А. Буркардом и Ж. Ф. Брауном[4] установлено, что нитроаллильные производные со вторичной и третичной нитрогруппами изомеризуются в первичные нитроаллилы под действием каталитических количеств двуокиси азота. Реакция, вероятно, протекает через стадию образования промежуточного свободного радикала, в котором вторичная и третичная нитрогруппы имеют тенденцию к гомолитическому отрыву вследствие меньшей величины энергии связи $C—NO_2$ по сравнению с энергией связи $C—NO_2$ для первичных нитроаллилов:

$$R{-}\underset{NO_2}{\overset{R'}{C}}{-}\overset{R''}{C}{=}CH_2 + \dot{N}O_2 \longrightarrow R{-}\underset{NO_2}{\overset{R'}{C}}{-}\overset{R''}{\dot{C}}{-}CH_2{-}NO_2 \longrightarrow R{-}\overset{R'}{C}{=}\overset{R''}{C}{-}CH_2{-}NO_2$$

R	R′	R″	Авторы
H CH_3 CH_3	CH_3 CH_3 CH_3	H H CH_3	Ю. В. Басков, В. В. Перекалин, 1964 г.
CH_3	CH_3	CH_3	C. A. Burkhard, J. F. Brown, 1964 г.

2. Конденсация с карбонильными соединениями

3-Нитропропен-1[5,6] и 3-нитро-2-метилпропен-1,[7] реагируя с двумя молями формальдегида, дают гликоли, которые при действии метилата натрия превращаются в непредельные нитроспирты. Аналогичные нитроспирты образуются сразу в результате реакции солей нитроалкенов с одним молем формальдегида:[6]

$$CH_2{=}\overset{R}{C}CH_2{-}NO_2 \xrightarrow{2CH_2O} CH_2{=}\underset{NO_2}{\overset{R}{C}}C(CH_2OH)_2 \longrightarrow CH_2{=}\underset{NO_2}{\overset{R}{C}}CHCH_2OH$$

$$CH_2{=}\overset{R}{C}CH_2{-}NO_2 \downarrow \quad CH_2{=}\overset{R}{C}CH{=}NOONa \xrightarrow{CH_2O} CH_2{=}\overset{R}{C}\underset{\|\,NOONa}{C}CH_2OH \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_2{=}\underset{NO_2}{\overset{R}{C}}CHCH_2OH$$

Ацетат 3-нитробутен-1-ола-4, полученный при ацетилировании продукта конденсации 3-нитропропена-1 с ацетальдегидом, дезацилируется с образованием 3-нитропентадиена-1, 3: [3]

$$CH_2{=}CHCH_2{-}NO_2 \xrightarrow{CH_3CHO} CH_2{=}CHCH(NO_2){-}CHCH_3(OH) \xrightarrow[-HCl]{CH_3COCl}$$

$$\longrightarrow CH_2{=}CHCH(NO_2){-}CHCH_3(OCOCH_3) \xrightarrow[-CH_3COOH]{} CH_2{=}CHC(NO_2){=}CHCH_3$$

2, 3-Замещенные 1, 4-динитробутена-2 конденсируются с ароматическими альдегидами с образованием динитротриенов. [8]

Реакция первичных β, γ-нитроцикленов с формальдегидами, алифатическими и ароматическими альдегидами приводит соответственно к нитрогликолям, [7, 9] нитроспиртам [10] и производным нитроалкенов: [11]

$$\text{цикло-}[(CH_2)_n]{=}{-}CH_2NO_2 \xrightarrow{2CH_2O} \text{цикло-}[(CH_2)_n]{=}{-}C(NO_2)(CH_2OH)_2$$

$$\text{цикло-}[(CH_2)_n]{=}{-}CH_2NO_2 \xrightarrow{\text{Алкил}-CHO} \text{цикло-}[(CH_2)_n]{=}{-}CH(NO_2)CHOH{-}\text{Алкил}$$

$$\text{цикло-}[(CH_2)_n]{=}{-}CH_2NO_2 \xrightarrow{\text{Арил}-CHO} \text{цикло-}[(CH_2)_n]{=}{-}C(NO_2){=}CH{-}\text{Арил}$$

Непредельные нитроспирты и нитрогликоли обладают свойствами, присущими алкенам и спиртам: присоединяют галогены по месту двойной связи, [5] образуют ацильные производные, которые при дезацилировании с небольшими выходами дают сопряженные нитродиены: [7]

$$CH_2{=}CHC(NO_2)(CH_2OH)_2 \xrightarrow{Br_2} BrCH_2CH(Br){-}C(NO_2)(CH_2OH)_2$$

$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH(NO_2)CH_2OCOCH_3 \longrightarrow CH_2{=}C(CH_3){-}C(NO_2){=}CH_2$$

Непредельные нитрогликоли при взаимодействии с альдегидами и кетонами превращаются в производные 1, 3-диоксана, [12] а в усло-

виях реакции Манниха образуют 1,3-оксазины, раскрывающие цикл при действии спиртового раствора хлористого водорода: [13, 14]

$$\underset{(CH_2)_n}{\boxed{}}{=}C(NO_2)(CH_2OH)_2 \xrightarrow{O{=}C(R)R'} \text{1,3-диоксан (2-R,2-R'-5-NO}_2\text{-5-циклоалкенил)}$$

$$\underset{(CH_2)_n}{\boxed{}}{=}C(NO_2)(CH_2OH)_2 \xrightarrow[RNH_2]{CH_2O} \text{1,3-оксазин (3-R-5-NO}_2\text{)} \xrightarrow{R'OH,\ HCl} \left[\underset{(CH_2)_n}{\boxed{}}{=}C(NO_2)(CH_2OR')CH_2\overset{\oplus}{N}(R)R'\right]^{\oplus} Cl^{\ominus}$$

Несопряженные нитроалкены могут быть алкилирующими агентами в реакции Фриделя — Крафтса. Так, 1-нитро-2-метилпропен-2 при конденсации с бензолом в присутствии треххлористого алюминия образует 1-нитро-2-фенил-2-метилпропан (выход 56%); аналогичная реакция с толуолом катализируется трехфтористым бором: [15]

$$CH_2{=}C(CH_3)CH_2{-}NO_2 \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6} (CH_3)_2C(C_6H_5)CH_2{-}NO_2$$

$$CH_2{=}C(CH_3)CH_2{-}NO_2 \xrightarrow[BF_3]{CH_3C_6H_5} (CH_3)_2C(C_6H_4CH_3)CH_2{-}NO_2$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Басков, Автореферат канд. дисс., ЛГПИ им. А. И. Герцена, 1964.
2. Ю. В. Басков, В. В. Перекалин, Т. Урбанский, В. А. Городыский, Тезисы XVIII Герценовских чтений, ЛГПИ им. А. И. Герцена, 1965, стр. 103.
3. Ю. В. Басков, В. В. Перекалин, Тезисы XIX Герценовских чтений, ЛГПИ им. А. И. Герцена, 1966, стр. 16.
4. C. A. Burkhard, J. F. Brown, J. Org. Chem., **29**, 2235 (1964).
5. Ю. В. Басков, В. В. Перекалин, ДАН СССР, **136**, 1075 (1961).
6. П. Д. Николинский, Г. Спасов, Годишник. Хим.-технол. ин-т, **III**, кн. 2, 95 (1956).
7. C. D. Buckley, J. L. Charlish, J. Chem. Soc., **1947**, 1472.
8. Э. С. Липина, В. В. Перекалин, ЖОХ, **34**, 3640 (1964); Э. С. Липина, Автореф. канд. дисс., ЛГПИ им. А. И. Герцена, 1964.

9. Z. Eckstein, T. Urbanski, H. Wojnowska, Roczn. Chem., **31**, 1177 (1957).
10. C. A. Grob, F. Reber, Helv. chim. acta, **33**, 1776 (1950).
11. Z. Eckstein, T. Kraczkievicz, A. Sacha, T. Urbąnski, Bull. Polon. Acad. Sci., Ser Chim., **6**, 313 (1958).
12. Z. Eckstein, Roczn. Chem., **28**, 43 (1954).
13. Z. Eckstein, W. Sobotka, T. Urbanski, Roczn. Chem., **30**, 133 (1956).
14. Z. Eckstein, A. Sacha, T. Urbanski, Tetrahedron, **16**, 30 (1961).
15. A. Lambert, J. Chem. Soc., **1949**, 42.

Глава VII

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ, НИТРОВАНИЕ, ТИЕНИРОВАНИЕ, СИЛАНИРОВАНИЕ

1. Галогенирование

Несопряженные нитроалкены и β, γ-нитроциклены легко присоединяют галогены (хлор, бром) по двойной связи и образуют дигалогенопроизводные:[1, 2]

$$CH_2{=}CHCH_2{-}NO_2 \xrightarrow{Br_2} CH_2BrCHBrCH_2{-}NO_2$$

$$\text{(циклогексенил)}{-}CH_2{-}NO_2 \xrightarrow{Br_2} \text{(H-циклогексан, 1,2-Br}_2\text{)}{-}CH_2{-}NO_2$$

Последний дибромид обнаруживает свойства сильного аллергента.

1, 4-Динитробутен-2 и его производные бромируются лишь при облучении ультрафиолетовым светом.

Галогенирование солей нитроалкенов может служить удобным способом получения *гем*-нитрогалогеналкенов.

Так, натриевая соль 1, 2, 3, 4, 7, 7-гексахлор-5-нитронорборена-2 под действием хлора или брома образует *гем*-нитрогалогенопроизводное:[3]

$$\left[\text{Cl}_6\text{-норборнен}{=}NOO^{\ominus}\right]^{-} Na^{\oplus} \xrightarrow{X_2} \text{Cl}_6\text{-норборнен}(NO_2)(X)$$

X — Cl, Br.

5-Нитро-6-фенилнорборен-2 в присутствии гидрида натрия с перхлорфторидом дает 5-фтор-5-нитро-6-фенилнорборен-2: [4]

$$\text{(C}_6\text{H}_5\text{, NO}_2\text{)} \xrightarrow[FClO_3]{NaH} \text{(C}_6\text{H}_5\text{, NO}_2\text{, F)}$$

2. Нитрование

Тетраокись азота, согласно правилу Леви — Скайфа, присоединяется к несопряженным нитроалкенам по месту двойной связи так, что нитрогруппа вступает в α-, а нитритный остаток в β-положение. Так, 3-нитропропен-1 образует 1, 3-динитропропанол-2, [1] а 3-нитро-2-метилпропен-1 — 1, 3-динитро-2-метилпропанол-2: [5]

$$CH_2{=}\underset{\substack{|\\ R}}{C}CH_2{-}NO_2 \xrightarrow{N_2O_4} O_2N{-}CH_2\overset{\substack{ONO\\ |}}{\underset{\substack{|\\ R}}{C}}CH_2{-}NO_2 \xrightarrow{H_2O} O_2N{-}CH_2\overset{\substack{OH\\ |}}{\underset{\substack{|\\ R}}{C}}CH_2{-}NO_2$$

R — H, CH_3.

Интересно отметить, что нитрование 2-бром-3-нитропропена-1 тетраокисью азота при 20—25° С приводит к образованию 2, 3-динитропропионового альдегида вместо ожидаемого бромнитроспирта: [6]

$$O_2N{-}CH_2CBr{=}CH_2 \xrightarrow{N_2O_4} O_2N{-}CH_2\underset{\substack{|\\ NO_2}}{C}HCHO$$

3. Тиенирование, силанирование

Этиловый эфир тиогликолевой кислоты присоединяется по двойной связи к 3-нитропропену-1 в присутствии этилата натрия: [7]

$$C_2H_5OOCCH_2{-}SH + CH_2{=}CHCH_2{-}NO_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_2H_5OOCCH_2{-}S{-}CH_2{-}CH_2CH_2{-}NO_2$$

Гидридсиланы с 3 нитропеном-1,4,4-динитробутеном-1 и 4,4,4-тринитробутеном-1 образуют нитроалкилсиланы: [3]

$$CH_3SiHCl_2 + CH_2{=}CHCH_2{-}NO_2 \longrightarrow Cl_2\underset{\substack{|\\ CH_3}}{Si}{-}CH_2CH_2CH_2{-}NO_2$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Басков, В. В. Перекалин, ДАН СССР, 136, 1075 (1961).
2. Z. Eckstein, T. Urbanski, H. Wojnowska, Roczn. Chem., 31, 1177 (1957).
3. W. Noland, L. R. Smith, J. Am. Chem. Soc., 82, 2021 (1960).

4. J. P. Freeman, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3869 (1960).
5. Г. Х. Камай, А. Д. Николаева, В. С. Николаев, Л. М. Сафронова, Н. А. Гайдукович, Труды КХТИ, **30**, 116 (1962).
6. N. Levy, C. W. Scaife, A. E. Wilder-Smith, J. Chem. Soc., **1948**, 52.
7. М. Ф. Шостаковский и др., ЖОХ, **31**, 1453 (1961).
8. С. С. Новиков, В. В. Севостьянова, Изв. АН СССР. ОХН, **1962**, 1485; **1963**, 1641.

Глава VIII

ВОССТАНОВЛЕНИЕ, ГИДРОЛИЗ И ОКИСЛЕНИЕ

1. Восстановление

Методы селективного восстановления позволяют однозначно направить процесс в заданном направлении. Восстановление непредельных несопряженных нитросоединений может идти тремя путями:

$$\text{—C=C—CH}_2\text{—NO}_2$$

$$\xrightarrow[\text{Fe + HCl}]{\text{LiAlH}_4} \text{—C=C—C—NH}_2 \qquad \xrightarrow{\text{H}_2/\text{PdO}_2} \text{—C—C—C—NO}_2 \qquad \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Ni}} \text{—C—C—C—NH}_2$$

Для получения непредельных аминов восстановление проводят преимущественно металлами (железо, олово) в кислой среде, алюмогидридом лития или электролитически.

3-Нитропропен-1 и 1, 4-динитробутен-2 восстанавливаются цинком в уксусной кислоте или оловом в соляной кислоте соответственно в 3-аминопропен-1 [1] и 1, 4-диаминобутен-2: [2]

$$CH_2{=}CHCH_2{-}NO_2 \xrightarrow{Zn + CH_3COOH} CH_2{=}CHCH_2{-}NH_2$$

$$O_2N{-}CH_2CH{=}CHCH_2{-}NO_2 \xrightarrow{Sn + HCl} H_2N{-}CH_2CH{=}CHCH_2{-}NH_2$$

Оригинальный метод синтеза одной из важных незаменимых α-аминокислот *D*, *L*-лизина был осуществлен Т. И. Самойлович, А. С. Полянской и В. В. Перекалиным [3] восстановлением на палладии этилового эфира 2, 6-динитрогексен-4-овой кислоты (II) и последующим гидролизом этилового эфира 2, 6-диаминогексановой кислоты. Динитрокислота была получена алкилированием нитро-

уксусноэтилового эфира 1-нитро-4-иодбутеном-2 (I) в присутствии триэтиламина:

$$O_2N{-}CH_2CH{=}CHCH_2{-}I + \underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH_2}}COOC_2H_5 \xrightarrow{(C_2H_5)_3N}$$
$$\text{I}$$

$$\longrightarrow O_2N{-}CH_2CH{=}CHCH_2\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}COOC_2H_5 \xrightarrow{H_2,\ Pd/C}$$
$$\text{II}$$

$$\longrightarrow H_2N{-}CH_2CH_2CH_2CH_2\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}COOC_2H_5 \xrightarrow{H^{\oplus}}$$
$$\text{III}$$

$$\longrightarrow H_2N{-}CH_2CH_2CH_2CH_2\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}COOH$$

D, L-Лизин

Нитроциклены при восстановлении железом в соляной кислоте образуют непредельные циклические амины: [4]

$$\text{(бицикло, } CH_2\text{-мостик, } \| \text{)}{-}C_6H_5,\ {-}NO_2 \xrightarrow{Fe + HCl} \text{(бицикло, } CH_2\text{-мостик, } \| \text{)}{-}C_6H_5,\ {-}NH_2$$

При восстановлении алюмогидридом лития 4-нитро-1-фенилбутен-1-ола-3 выделен предельный аминоспирт: [5]

$$C_6H_5CH{=}CHCHOHCH_2{-}NO_2 \xrightarrow{LiAlH_4} C_6H_5CH_2CH_2CHOHCH_2{-}NH_2$$

Фенил-(1-нитроциклогексил-1-винил)-кетон в присутствии палладиевых катализаторов восстанавливается в фенил-(1-нитроциклогексил-1-этил)-кетон: [6]

$$\text{(H)}\begin{matrix} NO_2 \\ CH{=}CHCOC_6H_5 \end{matrix} \xrightarrow{H_2/Pd} \text{(H)}\begin{matrix} NO_2 \\ CH_2CH_2COC_6H_5 \end{matrix}$$

Гидрирование нитроцикленов над окисью палладия приводит к нитроцикланам: [8]

$$\text{(цикло-}\|\text{)}\begin{matrix} C_6H_5 \\ NO_2 \end{matrix} \xrightarrow{H_2/PdO_2} \text{(H)}\begin{matrix} C_6H_5 \\ NO_2 \end{matrix}$$

Исчерпывающее гидрирование осуществлено на никеле Ренея. Например, 5-нитропентен-2-ол-4 превращается в 5-аминопентанол-2, [7] а нитроциклены образуют карбоциклические амины: [4]

$$\text{(бицикло, } CH_2\text{-мостик, } \| \text{)}{-}C_6H_5,\ {-}NO_2 \xrightarrow{H_2/Ni} \text{(бицикло, } CH_2\text{-мостик)}{-}C_6H_5,\ {-}NH_2$$

Восстановление несопряженного 1-(нитрометил)-циклогексена-1 алюмогидридом лития неожиданно приводит к предельному амину:[10]

$$\text{C}_6\text{H}_9\text{—CH=N(O)OH} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{—CH}_2\text{—NH}_2$$

2. Гидролиз

По отношению к кислотам нитроаллильные производные более устойчивы, чем нитровинильные. Однако в условиях реакции Нефа они гидролизуются до карбонильных соединений. При кипячении с соляной кислотой 3-нитропропена-1,[1] 1, 4-динитробутена-2[2, 11] и 1, 4-динитро-2, 3-диметилбутена-2[12] были выделены соответственно акриловая, фумаровая и диметилфумаровая кислоты:

$$CH_2{=}CHCH_2{-}NO_2 \xrightarrow{HCl} CH_2{=}CHCOOH$$

$$O_2N{-}CH_2C(R){=}C(R)CH_2{-}NO_2 \xrightarrow{HCl} HOOCC(R){=}C(R)COOH$$

R — H, CH_3.

Калиевые соли метилового эфира 4, 4-динитробутен-2-овой кислоты и амид 4, 4-динитробутен-2-овой кислоты с концентрированной соляной кислотой были превращены в фумаровую кислоту. В растворе холодной серной кислоты в присутствии фторсульфоновой кислоты калиевая соль амида 4, 4-динитробутен-2-овой-кислоты превращается в фумаровую кислоту, а калиевая соль метилового эфира 4,4-динитробутен-2-овой кислоты — в монометиловый эфир малеиновой кислоты:[13]

$$\overset{\oplus\ominus}{K}OON{=}C(NO_2)CH{=}CHCONH_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{HSO_3F} HOOC(H)C{=}C(H)COOH$$

Натриевая соль 5-нитронорборена при обработке соляной кислотой перегруппировывается в *цис*-6-циклопентен-5-тетрагидро-1,2-оксазинон-3:[14]

$$\text{C}_7\text{H}_8{=}\overset{\ominus}{N}O\overset{\oplus}{O}Na \xrightarrow{HCl} \text{(бициклический оксазинон: O, NH, O)}$$

3. Окисление

Действие окислителей на несопряженные нитроалкены весьма специфично, определяется природой последних и применяется в целях установления их строения.

1-Нитрогексен-4 превращается надуксусной кислотой в 1-нитро-4, 5-эпоксигексан:[15]

$$CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH_2{-}NO_2 \xrightarrow{CH_3COOOH} CH_3\overset{O}{CH{-}CH}CH_2CH_2CH_2{-}NO_2$$

5-Нитро-6-(трихлорметил)-бицикло(2,2,1)-гептен-2 при действии надбензойной кислотой также образует нитроокись:[16]

CCl_3 NO_2 $\xrightarrow{C_6H_5COOOH}$ O CCl_3 NO_2

Селеновый ангидрид окисляет нитрометильную группу β,γ-нитроциклоалкенов до карбонильной группы. Так, 1-(нитрометил)-циклогептен-1 образует в диоксане 1-формилциклогептен-1 (выход 40%); в качестве вторичного продукта выделена 1-циклогептен-1-карбоновая кислота:[17]

$CH_2—NO_2$ $\xrightarrow{SeO_2}$ CHO + COOH

Персульфат аммония окисляет 1-(1′-нитроэтил)-циклогексен-1 в метилциклогексенил-1-кетон:[18]

NO_2 | $CHCH_3$ $\xrightarrow{(NH_4)_2S_2O_8}$ $COCH_3$

Перманганат калия в щелочной среде расщепляет нитроалкены по месту двойной связи. Так, окисление 1-нитрооктена-2 приводит к капроновой и в качестве вторичного продукта — метазоновой кислоте:[19]

$$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2{—}NO_2 \xrightarrow{KMnO_4} CH_3(CH_2)_4COOH + HOOCCH_2{—}NO_2$$

$$2O_2N{—}CH_2COOH \xrightarrow[-2CO_2]{} 2O_2N{—}CH_3 \xrightarrow{KOH} HON{=}CHCH{=}NO\overset{\ominus\oplus}{OK}$$

Окисление нитроцикленов перманганатом калия сопровождается раскрытием цикла и окислительным гидролизом нитрогруппы:[20]

$RCH—NO_2$ $\xrightarrow{KMnO_4}$ $HOOC(CH_2)_4COOH + RCOOH$

R — H, CH_3, C_2H_5.

Окисление нитроалкенов озоном применяется главным образом для подтверждения их строения и в некоторых случаях для получения труднодоступных нитрокетонов.

При озонировании 1,4-динитро-2,3-диметилбутена-2 выделен (выход 50%) нитроацетон:[21]

$$O_2N{—}CH_2\underset{CH_3}{C}{=}\underset{CH_3}{C}CH_2{—}NO_2 \xrightarrow{O_3} 2CH_3COCH_2{—}NO_2$$

Нитроциклены, содержащие нитрогруппы в алкильном радикале, при озонировании образуют устойчивые озониды, которые после перекристаллизации могут храниться несколько дней на холоду; при обработке 10% раствором гидрокарбоната натрия они превращаются в дикарбоновые кислоты.[20]

RCH—NO_2 (циклогексен) $\xrightarrow{O_3}$ RCH—NO_2 (озонид, O_3) $\xrightarrow{NaHCO_3}$ $HOOC(CH_2)_4COOH$

Особенно тщательно, с целью установления строения, исследовано окисление 1, 3, 5-тринитро-3, 4, 5, 6-диметаноциклогептена-1; хромовый ангидрид селективно окисляет метиленовую группу в аллильном положении с образованием 1, 3, 5-тринитро-3, 4, 5, 6-диметаноциклогептен-1-она-7, хромовая смесь раскрывает цикл по двойной связи, а озонирование приводит к 1′, 2-динитро-2′-карбоксиметил-2-формилбициклопропану:[3]

$\xrightarrow{CrO_3}$ (тринитрокетон: NO_2, O_2N, NO_2, O)

$\xrightarrow{K_2Cr_2O_7,\ H_2SO_4}$ (COOH, COOH; O_2N, H, NO_2, H)

$\xrightarrow{O_3}$ (CHO; O_2N, H, NO_2; CH_2—C(=O)—NO_2) $\xrightarrow{H_2O}$ (CHO, CH_2COOH; O_2N, NO_2, H)

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Askenasy, V. Meyer, Ber., **25**, 1701 (1892).
2. В. В. Перекалин, О. М. Лернер, ДАН СССР, **129**, 1303 (1959).
3. Th. J. de Boer, Tetrahedron, **20**, Suppl. 1, 339 (1964).
4. W. E. Parhan, W. T. Hunter, R. Hanson, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5068 (1951).
5. A. Dernow, M. Gellrich, Lieb. Ann., **594**, 177 (1959).
6. Н. К. Кочетков, В. Ф. Беляев, Г. С. Дудина, ЖОХ, **32**, 1785 (1962).
7. G. Fort, A. McLean, J. Chem. Soc., **1948**, 1907.
8. См. ссылку [40] на стр. 50.
9. J. D. Roberts, C. C. Lee, S. Saunders, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4501 (1954).
10. M. Mousseron, R. Jacquier, M. Mousseron-Canet, R. Zagdou, Bull. Soc. chim. France, (5) **19**, 1042 (1952).
11. В. В. Перекалин, О. М. Лернер, Авт. свид. СССР № 117581, 1959.
12. Э. С. Зонис, О. М. Лернер, В. В. Перекалин, ЖПХ, **34**, 711 (1961).
13. M. J. Kamlet, L. A. Kaplan, J. Dacons, J. Org. Chem., **26**, 4371 (1961).
14. W. E. Noland, J. H. Cooley, P. A. McVeigh, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1209 (1959).
15. C. L. Stevens, B. Gross, T. Toda, J. Org. Chem. **28**, 1283 (1963).
16. V. Mark, Пат. США 2771470, 1956; C. A., **51**, 6686 (1957).
17. Z. Eckstein, A. Sacha, T. Urbanski, H. Wojnowska, J. Chem. Soc., **1959**, 2941.
18. A. H. Pagano, Diss. Abs., **21**, 59 (1960).
19. А. Д. Петров, М. А. Булыгина, ДАН СССР, **77**, 1031 (1951).
20. H. B. Fraser, G. A. R. Kon, J. Chem. Soc., **1934**, 604.
21. А. А. Иванов, ЖОХ, **16**, 647 (1946).

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ СОПРЯЖЕННЫЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ (НИТРОВИНИЛЫ)

А. МЕТОДЫ СИНТЕЗА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОПРЯЖЕННЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Методы синтеза многочисленных и разнообразных по своему строению непредельных нитросоединений по существу сводятся к двум основным: введение нитрогруппы в непредельные соединения; образование кратных связей в соединениях, содержащих нитрогруппу.

Первый способ, открывающий широкие производственные перспективы, состоит в заместительном нитровании этиленового остатка в алкенах и арилалкенах и нитровании алкинов по месту тройной связи.

Второй способ лучше разработан и включает синтезы непредельных нитросоединений:

1) дегидратацией β-нитроспиртов и дезацилированием их алильных производных;

2) дегидрогалогенированием β-нитрогалогенопроизводных;

3) денитрацией α, β-динитросоединений, нитронитритов и нитронитратов;

4) дезаминированием β-нитроаминов;

5) расщеплением аддуктов диенового синтеза (см. схему на стр. 63).

Применимость этого способа определяется доступностью замещенных нитросоединений и легкостью образования кратной связи. Часто наиболее ответственная последняя стадия не вызывает затруднений, и задача сводится к отысканию наиболее эффективного способа синтеза соответствующих нитрозамещенных.

Наиболее распространенный способ получения непредельных нитросоединений заключается в конденсации первичных нитроалканов с альдегидами. Причем в случае алифатических альдегидов сначала образуются β-нитроспирты, которые непосредственно дегидратацией или в виде ацильных производных дезацилированием превращаются в нитроалкены. При взаимодействии ароматических и гетероциклических альдегидов с нитроалканами β-нитроспирты обычно не выделяются и сразу же дегидратируются в арил- или гетерилнитроалкены.

Синтез первого нитроспирта — 1-нитроэтанола-2 был осуществлен в 1888 г. В. Майером и Р. Демутом [1, 2] путем взаимодействия этилениодгидрина с нитритом серебра. Однако нитроэтиловый спирт не был получен в чистом виде, так как его перегонка при нормальном давлении и в вакууме не дала положительных результатов. Л. Анри, [3] повторив этот синтез и получив чистый нитроэтанол с выходом 71%, приписал неудачу В. Майера и Р. Демута недостаточной чистоте исходного иодгидрина.

Метод Майера вследствие дороговизны и трудной доступности исходных продуктов не нашел широкого применения.

Интересным является метод непрерывного пиролиза сложных эфиров — нитроспиртов и β-нитрогалогенопроизводных.

Заслуживает внимания одностадийный синтез нитроалкенов из нитроалканов и альдегидов на ионообменных смолах, а также их каталитическая конденсация в газовой фазе.

Перспективен общий метод получения сопряженных 1-нитробутадиенов-1, 3 и 1, 4-динитробутадиенов-1, 3, заключающийся соответственно в денитрации и окислении их, 1, 4-динитробутенов-2.

Общая схема синтеза непредельных сопряженных нитросоединений

(Гал) R—CH(NO$_2$)—CH(Гал)—R′ $\xrightarrow{-\text{HГал}}$
(Гал) R—CH(NO$_2$)—CH(OH)—R′ $\xrightarrow{-H_2O}$
(Гал) R—CH(NO$_2$)—CH(OAc)—R′ $\xrightarrow{-\text{AcOH}}$
(Гал) R—CH(NO$_2$)—CH(ONO)—R′ $\xrightarrow{-HNO_2}$

→ (Гал) R—C(NO$_2$)=CH—R′

R—CH(NO$_2$)—CH(NR$''_2$)—R′ $\xrightarrow{-R''_2NH}$ (Гал) R—C(NO$_2$)=CH—R′ $\xleftarrow{-HNO_2}$ R—CH(NO$_2$)—CH(NO$_2$)—R′

(Гал) R—CH=CH—R′ $\xrightarrow{HNO_3,\ -H_2O}$ (Гал) R—C(NO$_2$)=CH—R′

(Гал) R—CH=CH—R′
R—C≡C—R′

$\xrightarrow{N_2O_4}$ R—C(NO$_2$)=C(NO$_2$)—R′

$\xrightarrow{NO_2\cdot\text{Гал}}$ R—C(NO$_2$)=C(Гал)—R′

O$_2$N—CH(R)—C(R′)=C(R′)—CH(R)—NO$_2$

$\xrightarrow{-HNO_2}$ O$_2$N—C(R)=C(R′)—C(R′)=CH(R)

$\xrightarrow{-H_2}$ O$_2$N—C(R)=C(R′)—C(R′)=C(R)—NO$_2$

Глава I

НИТРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

1. Нитрование алкенов, алкадиенов и цикленов

В середине XIX в. И. Бу[1] впервые подверг непредельные углеводороды действию азотной кислоты. Нитрование октена сначала азотной кислотой, а затем нитрующей смесью при охлаждении протекало весьма энергично и привело к синтезу, по-видимому, нитрооктена.

Немного позднее при нитровании пентена нагретой дымящей азотной кислотой были получены жидкость и кристаллический продукт составов: $C_5H_{11}ONO_2$ и $C_5H_{10}(NO_2)_2$;[2] последнее соединение образуется также при взаимодействии пентена с тетраокисью азота.[3]

Наконец, в этот же период А. Кекуле[4] безуспешно пытался синтезировать нитроэтилен обработкой этилена нитрующей смесью. Безрезультатны были также исследования по нитрованию этилена азотной кислотой.[5, 6, 8]

Существенный прогресс был достигнут в результате исследований Л. Гайтингера,[7, 8] Д. П. Коновалова,[9] М. И. Коновалова.[10] Первым был получен нитроизобутилен наряду с небольшим количеством кристаллического вещества состава $C_4H_3N_2O_4$ при пропускании изобутилена в концентрированную азотную кислоту.

Д. П. Коновалов,[9] изучая действие азотной кислоты ($d=1{,}28$) на диизобутилен (реакция с азотной кислотой с $d=1{,}52$ заканчивалась взрывом), получил зеленоватое масло с острым запахом, растворимое в водных щелочах, из которых при подкислении осаждалась смесь моно- и динитросоединений. Вследствие неудачи попыток выделения индивидуальных нитросоединений смесь была восстановлена оловом и соляной кислотой и затем разделена на два продукта: один из них оказался непредельным амином состава $C_8H_{15}NH_2$, а другой — предельным диамином состава $C_8H_{16}(NH_2)_2$. Таким образом, Д. П. Коноваловым было впервые показано, что при нитровании непредельных углеводородов азотной кислотой получаются истинные С-нитросоединения.

При нитровании разбавленной азотной кислотой ($d=1{,}075$) октена-1 М. И. Коновалов[10] выделил непредельное нитросоединение, растворимое в концентрированном растворе гидроокиси калия и при восстановлении превращенное в непредельный амин. В этом же сообщении М. И. Коноваловым впервые была высказана мысль о «заместительном нитровании».

Значительно позднее при действии азотной кислоты на раствор изоамилена в четыреххлористом углероде был синтезирован нитроизоамилен.[11] Продукты реакции промывались водой и раствором гидрокарбоната; вакуум-перегонка дала возможность выделить нитроизоамилен (т. кип. 78—80° С/17). Из высших фракций

было получено вещество, кипящее при 135° С/17 и по брутто-формуле представлявшее собой нитроизоамилнитрат.

Позднее были разработаны оптимальные условия нитрования 2, 5-диметилгексена-3, октена-1 и 2-этилгексена-1 [12]: в реакционной среде должны отсутствовать перекиси, нитрование 80% азотной кислотой целесообразно проводить при 70—75° С, а 70% — при 80—90° С; при введении в сферу реакции окислов азота нитрующее действие при 70° С оказывает уже 20% азотная кислота.

Было показано, что продуктом реакции 2, 5-диметилгексена-3 с 80% азотной кислотой при 70—75° С является сложная смесь моно- и динитросоединений. Они были восстановлены с 40% суммарным выходом аминов и с максимальным содержанием первичных аминов 80%.

При нитровании 2-этилгексена-1, содержащего примесь 3-метилгептена-3, 80% азотной кислотой при 70—75° С получается с высоким выходом 1-нитро-2-этилгексен-2 с примесью 4-нитро-3-метилгептена-2. Строение обоих нитрооктенов было установлено окислением 2% водным раствором перманганата калия. 1-Нитрооктен-2 был синтезирован нитрованием октена-1 80% азотной кислотой при 90—100° С.

Алкены, по-видимому, нитруются окислами азота, регенерируемыми азотной кислотой в соответствии с механизмом, предложенным А. И. Титовым [13] (для нитрования предельных углеводородов). По аналогии с реакцией галогенирования алкенов при нитровании также происходит смещение кратной связи в β-положение.

Заманчивые, однако трудно реализуемые перспективы открывает одностадийный синтез нитродиенов нитрованием сопряженных диеновых углеводородов азотной кислотой. [14, 15]

Строение нитроциклогексена, полученного нитрованием циклогексена азотной кислотой, [16] было установлено окислением в адипиновую кислоту. [17]

Впервые о действии разбавленной азотной кислоты на камфен сообщил М. И. Коновалов. [18] Одновременно было описано [19] получение ω-нитрокамфена при нитровании лигроинового раствора камфена азотной кислотой и позднее констатировано [20] образование ω-нитрокамфена при взаимодействии изокамфена с концентрированной азотной кислотой.

С. С. Наметкин с учениками, [21] детально исследовав нитрование камфена разбавленной азотной кислотой ($d=1{,}075$), выделили с 5,6% выходом ω-нитрокамфен, строение которого подтверждено гидролизом, приведшим к образованию камфелона, а также α-нитрокамфена (выход 7,7%).

2. Нитрование галогеналкенов

Трудность нитрования галогеналкенов азотной кислотой связана с окисляющим действием на продукты нитрования окислов азота и хлора, образующихся в процессе реакции. Поэтому

попытки синтезировать этим методом нитрогалогеналкены долгое время были безуспешными и, в лучшем случае, завершались образованием нитрогалогеналканов.

Так, в работе К. Хоха [22] сообщалось о получении нитротрихлорэтилена взаимодействием тетрахлорэтилена с нитрующей смесью. Однако позднее [23] при осуществлении этого синтеза был выделен лишь трихлорацетилхлорид, а при нитровании дихлорэтилена азотной кислотой — с небольшим выходом хлорпикрин. При нитровании тетрахлорэтилена и тетрабромэтилена азотной кислотой в качестве основных продуктов выделены соответственно динитрохлорметан и динитродибромметан. [24]

При действии дымящей азотной кислоты на тетрабромэтилен получается трибромацетилбромид. [25] Нитрование трихлорэтилена [26] и 1, 1-дихлорпропена-1 [27] концентрированной азотной кислотой было безуспешным. β, β-Дихлорстирол и 1, 1-дихлор-2, 2-дифенилэтилен [28] нитруются азотной кислотой на холоду в бензольное кольцо.

Успех в области синтеза галогенонитроалкенов непосредственным нитрованием галогеналкенов азотной кислотой был достигнут И. Нефом, [29] получившим нитротрииодэтилен при действии дымящей азотной кислоты на дииодацетилен или тетраиодэтилен, ошибочно им принятый за трииодвинилнитрат.

Несколько позднее был описан синтез нитротрииодэтилена и динитродииодэтилена. [30]

Нагретая дымящая азотная кислота превращает с 25% выходом тетраиодэтилен в динитродииодэтилен, представляющий собой оранжево-желтые кристаллы, очень легко растворимые в бензоле, ацетоне, спирте, труднее — в лигроине; динитродииодэтилен сохраняется в темноте непродолжительное время.

Л. И. Захаркин, [31] исследуя взаимодействие азотной кислоты с 1, 1-дихлорпентеном-1, подтвердил сделанные ранее наблюдения о том, что нитрование осложняется одновременно идущими окислительными процессами. Так, при нитровании 1, 1, 5-трихлорпентена-1 были выделены: 2, 5-дихлорвалериановая кислота, 1,1,1,2,5-пентахлорпентан, 2-нитро-1,1,1,5-тетрахлорпентан и 2-нитро-1, 1, 5-трихлорпентен-1, не полученный в чистом виде и возможно являющийся продуктом дегидрогалогенирования тетрахлорнитропентана.

Таким образом, получение нитрогалогеналкенов непосредственным нитрованием азотной кислотой галогеналкенов осложняется многими побочными реакциями и уступает пока способу их синтеза нитрованием галогенопроизводных ацетилена тетраокисью азота и нитрогалогенированием ацетиленовых углеводородов хлористым нитрозилом или хлористым нитрилом. Однако отыскание более мягких условий нитрования, разработка способов удаления окисляющих агентов из сферы реакции, возможно, повысят значение этого способа.

3. Нитрование эфиров непредельных кислот

Нитрование этиловых эфиров непредельных кислот (акриловой, диметилакриловой, кротоновой, тиглиновой и изолауриновой) исследовали Л. Буво[32, 33] и А. Валь.[34] Так, например, нитрование этилового эфира диметилакриловой кислоты осуществлялось следующим образом: при прибавлении дымящей азотной кислоты в охлажденный раствор выделялось зеленое масло, которое промывали водой, раствором соды, сушили и перегоняли при 120—122° С/24 *мм рт. ст.*

Этиловый эфир 2-нитродиметилакриловой кислоты (выход 60—65%) представляет собой жидкость светло-зеленого цвета с запахом двуокиси азота, нерастворимую в воде и разбавленных кислотах, смешивающуюся с органическими растворителями. При обработке спиртовым раствором гидроокиси калия и последующем подкислении этилового эфира α-нитродиметилакриловой кислоты превращался в продукт, изомерный ему, но отличающийся по физическим и химическим свойствам и названный авторами β-изомером. Так, например, при действии металлического натрия и последующем подкислении исходный эфир давал 1-нитро-2-метилпропен-1, а β-изомер оставался неизменным:

$$(CH_3)_2C{=}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}}{-}COOR \xrightarrow{NaOH} (CH_3)_2C{=}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}}{-}COONa \xrightarrow[-CO_2]{HCl} (CH_3)_2C{=}CH{-}NO_2$$

Нитрованию других производных акриловой кислоты было уделено меньше внимания, нитропроизводные получались с небольшими выходами, тщательно не очищались, строение их не устанавливалось.

Более подробная пропись синтеза этилового эфира α-нитрометакриловой кислоты была разработана значительно позднее.[35]

Способ нитрования эфиров непредельных кислот является весьма перспективным, так как получающиеся устойчивые нитропроизводные, интересные сами по себе, путем декарбоксилирования легко превращаются в нитроалкены.

4. Нитрование арилалкенов и их замещенных

Наиболее подробно исследована реакция нитрования стирола.

В 1839 г., через 5 лет после открытия реакции нитрования бензола, Е. Симон[37] сообщил, что при перегонке стирола с концентрированной азотной кислотой образуется β-нитростирол:

$$C_6H_5{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{HNO_3} C_6H_5{-}CH{=}CH{-}NO_2$$

Несколько позднее нитростирол был синтезирован при нитровании стирола холодной азотной кислотой.[38]

П. Алексеев,[39] занимаясь исследованием реакции восстановления нитростирола амальгамой натрия, впервые установил его

температуру плавления и застывания. Пропускание азотного ангидрида в эфирный раствор стирола дало возможность улучшить синтез нитростирола.[40] Синтезировав нитростирол конденсацией бензальдегида с нитрометаном в присутствии хлорида цинка, Б. Прибс[41] впервые показал, что ранее полученный продукт действительно является β-нитростиролом. Однако, несмотря на усовершенствование метода нитрования, автор не смог повысить его выход. Примерно такие же результаты были получены при нитровании стирола окисью азота в кислой среде.[42] Нитрование 1-арилпропена-1 удается также с помощью азотистой кислоты.[39, 40]

Реакция нитрования непредельных соединений ароматического ряда оказалась также пригодной для синтеза гомологов β-нитростирола из производных коричных кислот:

$$R{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}COOH \xrightarrow{HNO_3} R{-}C_6H_4{-}CH{=}C(NO_2){-}COOH \xrightarrow{-CO_2} R{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}NO_2$$

Промежуточным продуктом реакции являются β-нитрокоричные кислоты, которые при нагревании декарбоксилируются, превращаясь в β-нитростиролы.[45] Вступление нитрогруппы в боковую цепь может также сопровождаться одновременным нитрованием ароматического ядра. Наибольшее число производных β-нитростирола было получено действием высококонцентрированной азотной кислоты (99,7%) на замещенные коричные кислоты.[45] Описано также применение концентрированной азотной кислоты[46] и нитрующей смеси.[47, 48]

β-Нитростирол может быть получен также действием на коричную кислоту двуокисью азота в бензоле,[48] или азотной кислотой в эфире,[50] или нитритом натрия в горячем водном растворе.[50, 51]

Аналогично коричным кислотам, в производные β-нитростирола удается превратить арилвинилкетоны. Так, при действии окислов азота на анизальацетон первоначально образуется β-нитроанизальацетон, который под влиянием водного раствора гидроокиси натрия превращается в 4-метокси-β-нитростирол.[52]

Нитропроизводные, получающиеся при действии 99,7% азотной кислоты на *м*- и *п*-нитробензальацетоны, по-видимому, менее стабильны и легко гидролизуются водой на *м*- и *п*-нитро-β-нитростиролы и уксусную кислоту:

$$O_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}C(NO_2){-}COCH_3 \xrightarrow{H_2O} O_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}NO_2 + CH_3COOH$$

транс-Стильбен при действии смеси, состоящей из 70,4% азотной кислоты, уксусного ангидрида и двух капель серной кислоты, образовал 2-нитро-1-ацетокси-1, 2-дифенилэтан, который при последующей обработке превращался с количественным выходом в

цис-α-нитростильбен:[78]

$$\begin{matrix} C_6H_5 & & H \\ & C{=}C & \\ H & & C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ & CH{-}CH & \\ CH_3COO & & NO_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ & C{=}C & \\ H & & NO_2 \end{matrix}$$

5. Нитрование алкил(арил)нитроалкенов

Сравнительно недавно было впервые осуществлено нитрование нитроалкенов азотной кислотой.[36] Правда, при исследовании взаимодействия 70% азотной кислоты с различными нитроалкенами: 2-нитропропеном-1, 2-нитробутеном-1 и 2-нитробутеном-2 — только в последнем случае был выделен индивидуальный продукт, оказавшийся 2, 2, 3-тринитробутаном (выход 25—30%); обработка его эфирного раствора эквимолекулярным количеством гидроокиси натрия привела к образованию 2, 3-динитробутена-2 (выход 90%):

$$CH_3{-}\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{HNO_3} CH_3{-}\overset{NO_2}{\overset{|}{\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}}}{-}\underset{NO_2}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 \xrightarrow[-HNO_2]{NaOH} CH_3{-}\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}{=}\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}{-}CH_3$$

Нитрование β-нитростиролов азотной кислотой может явиться удобным методом синтеза производных нитростиролов, содержащих в ароматическом ядре наряду с другими заместителями также и нитрогруппу.

Впервые действие азотной кислоты на β-нитростирол и β-метил-β-нитростирол исследовал Б. Прибс,[56] выделивший орто- и пара-изомеры продуктов нитрования. Однако для препаративных целей нитростиролы удобнее нитровать нитрующей смесью.[57] Детальное изучение нитрования β-нитростирола показало, что в продуктах реакции содержится также небольшое количество (2%) мета-изомера.[58]

Нитрование нитрующей смесью *п*-нитростирола привело к образованию 4, β-динитростирола.[77] Этот же изомер получался (выход 96%) при обработке концентрированной серной кислотой 1-(*п*-нитрофенил)-этилнитрата:

$$O_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} O_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}NO_2 \longleftarrow \underset{ONO_2}{\underset{|}{CH_3CH}}{-}C_6H_4{-}NO_2$$

Действием азотной кислоты на *о*-галоген, *о*- и *п*-метоксинитростиролы была получена серия производных β-нитростиролов, содержащих нитрогруппу в ароматическом ядре.

3, 4-Метилендиокси- и 3, 4-диокси-β-нитростиролы при действии дымящей азотной кислоты в среде ледяной уксусной кислоты почти количественно образуют нитрозамещенные производные β-нитростирола, в то время как синтез указанных соединений взаимодействием альдегидов с нитрометаном дает низкие выходы продуктов реакции [59]

Таблица 1

Нитроалкены, арилнитроалкены и их производные

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{matrix}R''\\R'''\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{matrix}R''\\NO_2\end{matrix}$$

№ п. п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Нитрующий реагент	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
1	$(CH_3)_2C{=}CH{-}NO_2$	$(CH_3)_2C{=}CH_2$	HNO_3 $d = 1{,}52$	—	74/25	10	7
2	$(CH_3)_2C{=}C{-}NO_2$ | CH_3	$(CH_3)_2C{=}CHCH_3$	HNO_3 конц. в CCl_4	—	79—80/17	—	11
3	$CH_3(CH_2)_4CH{=}CH{-}NO_2$	$CH_3(CH_2)_4CH{=}CH_2$	HNO_3 (80%)	—	—	83,2	12
4	$CH_3(CH_2)_3C{=}CH{-}NO_2$ | C_2H_5	$CH_3(CH_2)_3C{=}CH_2$ | C_2H_5	HNO_3 (80%)	—	—	85,9	12
5	$Cl_2C{=}CH{-}NO_2$	$Cl_2C{=}CH_2$	$HNO_3 + H_2SO_4$	—	57/13	10,6	74
6	$ClCH{=}CCl{-}NO_2$	$ClCH{=}CHCl$	NO_2	—	57—58/25	—	75
7	$I_2C{=}CI{-}NO_2$	$I_2C{=}CI_2$	HNO_3 дым.	107	—	40—70	29, 30
8	$O_2N{-}CI{=}CI{-}NO_2$	$I_2C{=}CI_2$	HNO_3 дым.	68—69		25	29, 30
9	$CH_3(CH_2)_2C{=}CCl_2$ | NO_2	$CH_3(CH_2)_2CH{=}CCl_2$	HNO_3 $d = 1{,}495$	—	67,5—69,5/80	—	31
10	$O_2N{-}C{=}C{-}NO_2$ | | CH_3 CH_3	$CH_3CH{=}C{-}NO_2$ | CH_3	HNO_3 (70%)	—	102—103/2,5	23	36
11	$(CH_3)_2C{=}CCOOC_2H$ | NO_2	$(CH_3)_2C{=}CHCOOC_2H_5$	HNO_3 $d = 1{,}44$	—	110—125/20	75	32, 35

12	$C_6H_5-CH=CH-NO_2$	$C_6H_5-CH=CH_2$	N_2O_5	58	—	28	38, 40
			NO	—	—	27	41
		$C_6H_5-CH=CHCOOH$	N_2O_3	58	—	—	50
			$NaNO_2$	58	—	15, 38	51
13	o-$O_2N-C_6H_4-CH=CH-NO_2$	o-$O_2N-C_6H_4-CH=CHCOOH$	HNO_3	105—106	—	—	45
14	m-$O_2N-C_6H_4-CH=CH-NO_2$	m-$O_2N-C_6H_4-CH=CHCOOH$	$HNO_3+H_2SO_4$	122	—	—	48
			HNO_3	126—126,5	—	—	45
15	p-$O_2N-C_6H_4-CH=CH-NO_2$	p-$O_2N-C_6H_4-CH=CHCOOH$	HNO_3	201—203; 199	—	—	45,55
				199—202	—	22	54
		p-$O_2N-C_6H_4-CH=CHCOCH_3$		200—202	—	—	53
		$(p$-$O_2N-C_6H_4-CH=CH)_2CO$		200—202	—	—	53
16	p-$O_2N-C_6H_4-CH=CCl-NO_2$	p-$O_2N-C_6H_4-CH=CClCOOH$	HNO_3 дым.	150—153	—	—	54
17	p-$O_2N-C_6H_4-CH=CBr-NO_2$	$C_6H_5-CH=CHBr$	HNO_3 дым.	135—136	—	—	73
		p-$O_2N-C_6H_4-CH=CBrCOOH$		135—136	—	—	54
18	o-$O_2N-C_6H_4-CH=CBr-NO_2$	$C_6H_5-CH=CHBr$	HNO_3 дым.	88	—	—	73
19	p-$H_3CO-C_6H_4-CH=CH-NO_2$	p-$H_3CO-C_6H_4-CH=CH-CO-CH_3$	Окислы азота	87	—	—	52
20	$Cl-C_6H_3(NO_2)-CH=CH-NO_2$	$Cl-C_6H_3(NO_2)-CH=CH-COOH$	HNO_3	98—99	—	—	45

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Нитрующий реагент	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
21	$Cl-C_6H_3(NO_2)-CH=CH-NO_2$ (O_2N ортo к Cl)	$Cl-C_6H_3(NO_2)-CH=CH-COOH$	HNO_3	150—151	—	—	45
22	$Cl-C_6H_3(NO_2)-CH=CH-NO_2$ (O_2N орто к Cl) и $Cl-C_6H_3(NO_2)-CH=CH-NO_2$ (NO_2 орто к $CH=CH-NO_2$)	$Cl-C_6H_4-CH=CH-COOH$	HNO_3	Смесь 111—126	—	—	45
23	$Br-C_6H_3(NO_2)-CH=CH-NO_2$ (NO_2 орто к $CH=CH-NO_2$)	$Br-C_6H_3(NO_2)-CH=CH-COOH$	HNO_3	114—116,5	—	—	45
24	$Br-C_6H_3(NO_2)-CH=CH-NO_2$ (O_2N орто к Br)	$Br-C_6H_3(NO_2)-CH=CH-COOH$	HNO_3	147—149	—	—	45
25	$(C_6H_5)_2\ C=CH-NO_2$	$(C_6H_5)_2\ C=CH_2$	HNO_3	87—88	—	—	71
		$(C_6H_5)_2\ CHCH_3$	HNO_3 $d = 1,21$	87—88	—	—	72
26	$(C_6H_5)_2\ C=C\ (NO_2)_2$	$(C_6H_5)_2\ C=CH-NO_2$	HNO_3 $d = 1,42$	146—147	—	55	71, 72
27	$O_2N-C_6H_3(CH_3)-CH=CH-NO_2$	$CH_3-C_6H_4-CH=CHCOOH$	HNO_3	163	—	—	46
28	$H_3C-C_6H_3(NO_2)-CH=CH-NO_2$	$H_3C-C_6H_4-CH=CHCOOH$	$HNO_3+H_2SO_4$	117—118	—	—	47

Таблица 2

Арил- и гетерилдинитроалкены

Арил—CH=CH—NO_2 ⟶ O_2N—Арил—CH=CH—NO_2

№ п. п.	Полученное вещество	Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
1	[кольцо](NO_2)—CH=CH—NO_2	106—107	—	56, 57
2	O_2N—[кольцо]—CH=CH—NO_2	198—199 200	— 96	56, 57 77
3	O_2N, F—[кольцо]—CH=CH—NO_2	142—143	—	60
4	O_2N—[кольцо](Cl)—CH=CH—NO_2	149—150	60	61
5	O_2N, Br—[кольцо]—CH=CH—NO_2	144—145	—	62
6	O_2N, J—[кольцо]—CH=CH—NO_2	145—146	—	63
7	O_2N—[кольцо](OCH_3)—CH=CH—NO_2	175—176	—	64
8	H_3CO—[кольцо](NO_2)—CH=CH—NO_2	145—146	—	64
9	H_3C—[кольцо](NO_2)—CH=CH—NO_2	96—97	26	65
10	H_3C—[кольцо](O_2N)—CH=CH—NO_2	121—122	72	65
11	H_2C(O—)(O—)[кольцо](NO_2)—CH=CH—NO_2	155	94	59
12	HO—[кольцо](HO)(NO_2)—CH=CH—NO_2	118	83—100	59

№ п. п	Полученное вещество	Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
13	$(H_3CO)_3(NO_2)C_6H$—CH=CH—NO_2 (кольцо: H_3CO, H_3CO, H_3CO, NO_2)	177—178	9,4	66
14	H_3C—$C_6H_3(NO_2)$—CH=C(Cl)—NO_2 (кольцо: O_2N, H_3C)	107—108	—	65
15	H_3C—$C_6H_3(NO_2)$—CH=C(Br)—NO_2 (кольцо: O_2N, H_3C)	105	—	65
16	H_3C—$C_6H_3(NO_2)$—CH=C(Br)—NO_2 (кольцо: NO_2, H_3C)	82—83	—	65
17	$C_6H_4(NO_2)$—CH=C(CH_3)—NO_2	75—76	—	56
18	O_2N—C_6H_4—CH=C(CH_3)—NO_2	114—115	—	56
19	H_3C—$C_6H_3(NO_2)$—CH=C(CH_3)—NO_2 (кольцо: O_2N, H_3C)	72—73	—	65
20	O_2N—CH=HC—$C_6H_3(NO_2)$—CH=CH—NO_2	173—174 142—143	— 60,5	67 68
21	C_6H_5—CH=C(NO_2)—C_6H_5	72—73	100	78
22	O_2N—C_4H_2O—CH=CH—NO_2 (фурановое кольцо)	143—144	—	69
23	O_2N—C_4H_2O—CH=CCl—NO_2 (фурановое кольцо)	83—84	85	70

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Bous, Ann. chim. phys., **44** (3), 118 (1855).
2. F. Guthrie, Lieb. Ann., **116**, 248 (1860).
3. F. Guthrie, Lieb. Ann. **119**, 83 (1861).
4. A. Kekule, Ber., **2**, 329 (1869).
5. A. Семенов, Z. Chem., **7**, 138 (1864).
6. T. Akestorides, J. prakt. Chem., **123**, 62 (1877).
7. L. Haitinger, Lieb. Ann., **193**, 366 (1878).
8. L. Haitinger, Monatsch., **2**, 290 (1881).
9. Д. П. Коновалов, Bull. Acad. Sci. Petersburg., **27**, 38 (1888); Ber., **13**, 2396 (1880).
10. М. И. Коновалов, ЖРФХО, **26**, 380 (1894).
11. H. Wieland, F. Rahn, Ber., **54**, 1770 (1921).
12. А. Д. Петров, М. А. Булыгина, ДАН СССР, **77**, 1031 (1951).
13. Л. И. Титов, Усп. хим., **27**, 845 (1958).
14. C. Col, T. Doumani, Пат. США 2478243, 1949; C. A., **44**, 1128 (1950).
15. Е. Г. Катаев, Сообщ. ВХО, вып. **2**, 1955, стр. 49.
16. А. В. Топчиев, Е. А. Фанталова, ДАН СССР, **88**, 83 (1953).
17. H. Baldock, N. Levy, C. Scaife, J. Chem. Soc., **1949**, 2627.
18. М. И. Коновалов, ЖРФХО, **31**, 507 (1899).
19. J. Jagelki, Ber., **32**, 1499 (1899).
20. P. Lipp, Lieb. Ann., **399**, 241 (1913).
21. С. С. Наметкин, Е. А. Фанталова, ДАН СССР, **87**, 979 (1952); С. С. Наметкин, Л. Н. Абакумовская, ЖРФХО, **47**, 414 (1915).
22. K. Hoch, J. prakt. Chem., **6** (2), 95 (1873).
23. H. Biltz, Ber., **35**, 1533 (1902).
24. R. Burrouws, L. Hunter, J. Chem. Soc., **1932**, 1357.
25. J. Nef, Lieb. Ann., **308**, 324 (1899).
26. M. Böscken, Rec. trav. chim., **32**, 17 (1913).
27. A. Pinner, Lieb. Ann., **179**, 21 (1875).
28. A. Dinesmann, Compt. rend., **141**, 202 (1905); K. Lange, A. Zufall, Lieb. Ann., **271**, 1 (1892).
29. J. Nef, Lieb. Ann., **298**, 346 (1897).
30. H. Biltz, E. Kedesdi, Ber., **33**, 2190 (1900).
31. Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1064.
32. L. Bouveault, A. Wahl, Compt. rend., **131**, 1211 (1900).
33. L. Bouveault, A. Wahl, Bull. Soc. chim., **25** (3), 800, 808, 910 (1901).
34. A. Wahl, Bull. Soc. chim., **25**, 804, 918 (1901).
35. R. Trave, Gaz. chim. ital., **79**, 233 (1949).
36. F. Millton, K. Klager, J. Org. Chem., **23**, 494 (1958).
37. E. Simon, Lieb. Ann., **31**, 269 (1839).
38. J. Blyt, A Hofmann, Lieb. Ann., **53**, 289 (1845).
39. П. Алексеев, ЖРФХО, **5**, 400 (1873).
40. B. Priebs, Lieb. Ann., **225**, 319 (1884).
41. B. Priebs, Ber., **16**, 259 (1883).
42. R. Benson, Пат. США 2656395, 1953; C. A., **49**, 10355 (1955).
43. J. Meisenheimer, J. Jochelson, Lieb. Ann., **355**, 293 (1907).
44. O. Wallach, Lieb. Ann., **332**, 305 (1904).
45. J. van der Lee, Rec. trav. chim., **45**, 674 (1926); C., 1926, II, 2970.
46. H. Franzen, W. Schneider, J. prakt. Chem., (2) **90**, 547 (1914); C., **1915**, 1, 198.
47. V. Hanzlik, A. Bianchi, Ber., **32**, 2282 (1899).
48. P. Friedländer, M. Lazarus, Lieb. Ann., **229**, 233 (1885).
49. S. Gabriel, Ber., **18**, 2433 (1885).
50. H. Erdmann, Ber., **24**, 2771 (1891).
51. T. Posner, Lieb. Ann., **389**, 114 (1912).
52. H. Wieland, S. Block, Lieb. Ann., **340**, 63 (1905).
53. J. van der Lee, Rec. trav. chim., **47**, 920 (1928).
54. P. Pfeiffer, Ber., **47**, 1755 (1914).

55. P. Friedländer, J. Mähly, Ber., **16**, 848 (1883); Lieb. Ann., **229**, 210 (1885).
56. B. Priebs, Lieb. Ann., **225**, 319 (1884).
57. J. Thiele, S. Hackel, Lieb. Ann., **325**, 1 (1902).
58. J. Backer, J. Wilson, J. Chem. Soc., **1927**, 842.
59. H. Burton, J. Duffield, J. Chem. Soc., **1949**, 78.
60. D. Worrall, T. Wolosinski, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2449 (1940).
61. D. Worrall, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2845 (1938).
62. D. Worrall, J. Finke, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2969 (1939).
63. D. Worrall, F. Benington, J. Am. Chem. Soc., **62**, 493 (1940).
64. D. Worrall, F. Benington, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2844 (1938).
65. D. Worrall, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2841 (1938).
66. R. Morin, F. Benington, L. Clark, J. Org. Chem., **22**, 331 (1957).
67. D. Worrall, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3253 (1940).
68. З. Н. Назарова, ЖОХ, **24**, 575 (1954).
69. B. Priebs, Ber., **18**, 1362 (1885).
70. И. П. Цукерваник, Г. Ф. Потемкин, ДАН УзССР, **8**, 26 (1951).
71. R. Anschutz, A. Hilbert, Ber., **54**, 1854 (1929).
72. И. П. Цукерваник, М. Д. Сокольникова, ЖОХ, **24**, 1435 (1954).
73. B. Flürsheim, J. prakt. Chem,. **66**, 16 (1902).
74. И. В. Мартынов, З. И. Хромова, Ю. Л. Кругляк, Проблемы органического синтеза, **I**, 60 (1965).
75. Пат. ФРГ 1103917, 1961; C. A., **57**, 1345g (1962).
76. F. G. Bordwell, E. W. Garbisch, Jr., J. Am. Chem. Soc., **82**, 3588 (1960).
77. S. W. Tinsley, J. Org. Chem., **26**, 4723 (1961).
78. F. G. Bordwell, E. W. Gabrisch, Jr., J. Org. Chem., **27**, 2322 (1962).

Глава II

НИТРОВАНИЕ АРИЛАЛКЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАНИТРОМЕТАНОМ И ГЕКСАНИТРОЭТАНОМ

Впервые реакцию взаимодействия тетранитрометана с непредельными соединениями осуществили И. И. Остромысленский[1] и А. Вернер.[2] Первый подверг широкому исследованию действие тетранитрометана на многие классы непредельных соединений (углеводороды, спирты, кислоты, эфиры и т. д.) и показал, что тетранитрометан является реагентом на этиленовую связь и енольную форму кето-енолтаутомеров, образуя окрашенные комплексы.

Нитрование непредельных соединений тетранитрометаном, повидимому, протекает по ионному механизму, с образованием π-комплекса.[3, 4]

Е. Шмидт с сотрудниками[5, 6] успешно провел нитрование тетранитрометаном сопряженных с ядром арилалкенов: изосафрола, *о*- и *п*-анетола, эфиров изоэвгенола, азарона, изомиристицина и изоапиола; в присутствии пиридина и ацетона были получены с хорошими выходами соответствующие β-нитроарилалкены.

Несопряженные с ядром арилнитроалкены,[6] содержащие двойную связь в аллильном положении к ядру (*о*-эстрагол, сафрол,

Таблица

Арилнитроалкены

$$R{-}C_6H_4{-}CH{=}CHCH_3 \longrightarrow R{-}C_6H_4{-}CH{=}C(CH_3)NO_2$$

№ п. п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Температура плавления, С°	Выход, вес. %	Литература
1	$o\text{-}CH_3OC_6H_4{-}CH{=}C(CH_3){-}NO_2$	$o\text{-}CH_3OC_6H_4{-}CH{=}CHCH_3$	52—53	64,2	6
2	$H_3CO{-}C_6H_4{-}CH{=}C(CH_3){-}NO_2$	$H_3CO{-}C_6H_4{-}CH{=}CHCH_3$	48	64,3	5
3	$H_2C(O)_2C_6H_3{-}CH{=}C(CH_3){-}NO_2$	$H_2C(O)_2C_6H_3{-}CH{=}CHCH_3$	98 72	72,5 75	6 6
4	$H_2C(O)_2C_6H_2(OCH_3){-}CH{=}C(CH_3){-}NO_2$	$H_2C(O)_2C_6H_2(OCH_3){-}CH{=}CHCH_3$	111—112	71	6
5	$H_3CO{-}C_6H_2(OCH_3)_2{-}CH{=}C(CH_3){-}NO_2$	$H_3CO{-}C_6H_2(OCH_3)_2{-}CH{=}CHCH_3$	98—99	80,2	6
6	$H_2C(O)_2C_6H(OCH_3)_2{-}CH{=}C(CH_3){-}NO_2$	$H_2C(O)_2C_6H(OCH_3)_2{-}CH{=}CHCH_3$	110—111	52,9	6

эфиры эвгенола, миристицин, апиол), не реагируют с тетранитрометаном, что может быть объяснено понижением способности тетранитрометана к образованию π-комплекса с малореакционноспособной двойной связью.

При нитровании *n*-анетола гексанитроэтаном по прописи Шмидта в присутствии пиридина и сухого эфира при 0° С был выделен β-нитроанетол, правда с меньшим выходом, чем при применении тетранитрометана.[6,7] Нитрование тетранитрометаном арилалкенов в среде спирта приводит к образованию α-алкокси-β-нитросоединений.[6]

Сообщалось о цветных реакциях тетранитрометана с сопряженными и несопряженными ацетиленовыми и этиленовыми соединениями.[8]

Возможности этой интересной и недостаточно изученной реакции далеко не исчерпаны, особенно применительно к непредельным соединениям жирного ряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Остромысленский, ЖРФХО, **41**, 731 (1909); Ber., **43**, 197 (1910); Труды лаборатории органической химии МТУ, вып. VI, 22 (1910); J. prakt. Chem., **84**, 489 (1911); Ber., **44**, 268 (1911).
2. A. Werner, Ber., **42**, 4324 (1909).
3. А. Н. Барышникова, А. И. Титов, ДАН СССР, **91**, 1099 (1953).
4. А. И. Титов, Усп.. хим., **27**, 877 (1958).
5. E. Schmidt, H. Fischer, Ber., **53**, 1535 (1920).
6. E. Schmidt, R. Schumacher, W. Bäjen, A. Wagner, Ber., **55**, 1751 (1922).
7. F. Allson, J. Kenner, J. Chem. Soc., **1923**, 2314.
8. Я. М. Слободин, ЖОХ, **16**, 1698 (1946).

Глава III

НИТРОВАНИЕ АЛКИЛ(АРИЛ)АЦЕТИЛЕНОВ ТЕТРАОКИСЬЮ АЗОТА, НИТРОХЛОРИРОВАНИЕ ХЛОРИСТЫМ НИТРОЗИЛОМ И ХЛОРИСТЫМ НИТРИЛОМ

Присоединение тетраокиси азота по месту тройной связи ацетиленовых производных открывает общий способ синтеза 1,2-динитроалкенов. Однако его применение ограничивается неустойчивостью простейших динитроалкенов, а также и тем, что тетраокись азота частично окисляет ацетиленовые углеводороды, особенно однозамещенные.[1]

Пока остались безрезультатными попытки синтеза из ацетилена 1,2-динитроэтилена, а из продуктов нитрования пропина практи-

чески не удалось выделить 1,2-динитропропен-1; лишь в отдельных случаях получалось масло, элементарный состав которого, определенный по азоту, соответствовал 1,2-динитропропену-1. Высказывалось предположение, что подвижный водородный атом при двойной связи в 1,2-динитропропене-1 являлся причиной его неустойчивости.

Внимание исследователей было обращено на изучение нитрования диалкил- и диарилацетиленов, хотя и в этих случаях выходы 1,2-динитроалкенов часто снижались вследствие образования неустойчивых побочных продуктов, обусловленных частичным восстановлением тетраокиси азота в трехокись. Это нежелательное явление легко устраняется созданием в процессе нитрования высокой концентрации тетраокиси азота, что достигается добавлением углеводорода к раствору тетраокиси азота, а в некоторых случаях одновременным пропусканием кислорода.

Реакция между тетраокисью азота и диалкилацетиленами не может рассматриваться лишь как простое присоединение и протекает значительно сложнее.[2] Кроме *цис*-, *транс*-1,2-динитроалкенов образуются различные продукты параллельно текущих реакций или их дальнейших превращений. Например, при нитровании тетраокисью азота гексина-3 было выделено пять веществ — *цис*- и *транс*-3,4-динитрогексен-3 (I, II), 4,4-динитрогексанон-3 (III), гександион-3,4 (IV) и пропионовая кислота (V):

$$CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3 \xrightarrow{N_2O_4} \begin{cases} (O_2N)(CH_3CH_2)C{=}C(CH_2CH_3)(NO_2) & \text{I} \\ (O_2N)(CH_3CH_2)C{=}C(NO_2)(CH_2CH_3) & \text{II} \\ CH_3CH_2C(NO_2)_2{-}C({=}O)CH_2CH_3 & \text{III} \\ CH_3CH_2C({=}O){-}C({=}O)CH_2CH_3 & \text{IV} \\ CH_3CH_2COOH & \text{V} \end{cases}$$

Исследование дипольных моментов подтвердило предположение о *цис*-*транс*-строении (I и II).[3] Образование динитрокетона (III)

легко объяснялось при помощи радикального механизма реакции:

$$RC{\equiv}CR \xrightarrow{\dot{N}O_2} R\dot{C}{=}C(NO_2)R \begin{cases} \xrightarrow{NOO\cdot} RC(ONO){=}C(NO_2)R \xrightarrow{\dot{N}O_2} R\dot{C}(ONO){-}C(NO_2)_2R \xrightarrow{-NO} RC(=O){-}C(NO_2)_2R \quad \text{III} \\ \xrightarrow{\dot{N}O_2} RC(NO_2){=}C(NO_2)R \end{cases}$$

Строение (III) устанавливалось сравнением инфракрасных спектров с динитрокетоном, полученным нитрованием 2-метилгексанона-4 азотной кислотой.

Дикетон (IV) может быть рассмотрен как продукт гидролиза (III), а образование пропионовой кислоты объяснено диспропорционированием (IV). 3, 4-Динитрогексен-3 был также получен при действии щелочи на 1-нитро-1-хлорпропан. [4]

Несмотря на широкое варьирование условий реакции, не удалось получить продуктов присоединения тетраокиси азота к дибутилацетилену.

Значительный интерес вследствие ожидаемой, а в некоторых случаях установленной подвижности галогена (по аналогии с *о*- и *п*-нитрохлорбензолами) представляют 1, 2-нитрогалогеналкены, получаемые преимущественно двумя способами: 1) нитрованием тетраокисью азота ацетиленовых галогенопроизводных и 2) нитрогалогенированием производных ацетилена хлористым нитрозилом.

Например, при действии тетраокиси азота на дихлорацетилен в эфире сначала при 0° С, а затем при температуре кипения образуется 1, 2-дихлорнитроэтилен $ClCH{=}CClNO_2$; [5] он полимеризуется в присутствии щелочи, превращается при гидрировании на платинированном угле в этиламин и с одним молем анилина образует 2-хлор-2-нитро-1-анилидоэтилен. Изомерный 1-нитро-2, 2-дихлорэтилен был получен наряду с 1, 1, 1, 2-тетрахлорэтаном и аморфными продуктами при 48-часовой обработке 1, 1-дихлорэтилена хлористым нитрозилом в запаянной трубке при комнатной температуре. [6] Обесцвечивание им нейтрального раствора перманганата калия указывает на известную активность двойной связи.

Синтез 1, 2-динитро-1, 2-дииодэтилена выполнен еще в 1897 г. Г. Бильцем по двум вариантам: 1) нитрованием 1, 2-дииодацетилена тетраокисью азота в запаянной трубке при 90° С и часовом нагревании; 2) нитрованием тетраиодэтилена азотной кислотой с последующим часовым нагреванием на водяной бане: [7]

$$CI{\equiv}CI \xrightarrow{N_2O_4} O_2N{-}CI{=}CI{-}NO_2 \xleftarrow{HNO_3} CI_2{=}CI_2$$

При обработке трехокисью азота эфирного раствора 1,2-дииодацетилена образуется устойчивый растворимый в спиртовых растворах серной кислоты и выделяющийся из них при разбавлении водой 2-нитро-1,1,2-трииодэтилен.

Попытка Г. Бильца синтезировать динитроиодэтилен нитрованием нитроиодэтилена была безуспешной.[7]

Г. Виланд впервые осуществил нитрованием фенилацетилена синтез 1,2-динитро-1-фенилэтилена (выход 40%).[8]

При действии тетраокиси азота на толан образуются *транс-* и *цис*-1,2-динитростильбены (I, II), которые разделяются фракционированной кристаллизацией и хроматографией. Одновременно был выделен и третий изомер, оказавшийся 5-нитро-2-фенилизатогеном (III):[9]

$$C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5 \xrightarrow{N_2O_4} \begin{cases} (C_6H_5)(O_2N)C=C(NO_2)(C_6H_5) & \text{I} \\ (O_2N)(C_6H_5)C=C(NO_2)(C_6H_5) & \text{II} \\ \text{III} \end{cases}$$

Синтез 5-нитро-2-фенилизатогена (III) может быть объяснен внутримолекулярной перегруппировкой *о*-нитротолана, образовавшегося в результате нитрования одного из бензольных ядер толана; превращение завершается нитрованием 2-фенилизатогена.

Строение 5-нитро-2-фенилизатогена было установлено восстановлением его гидразином в 5-нитро-2-фенилиндоксил (IV), при окислении хромовой кислотой превращенный в бензоильное производное 5-нитроантраниловой кислоты (V):

$$\text{I} \longrightarrow \text{II} \xrightarrow{N_2O_4} \text{III} \xrightarrow{\text{„H"}} \text{IV} \xrightarrow{\text{„O"}} \text{V}$$

(I: $C\equiv CC_6H_5$, NO_2; II: $C=O$, CC_6H_5, $N\rightarrow O$; III: O_2N, $C=O$, CC_6H_5, $N\rightarrow O$; IV: O_2N, $C-OH$, CC_6H_5, NH; V: O_2N, COOH, $NHCOC_6H_5$)

Из фенилпропаргилового эфира был получен 1, 2-динитрокоричный эфир.[10]

Попытки синтеза 1, 2, 3, 4-тетранитробутадиена-1, 3 из диацетилена и тетраокиси азота до настоящего времени остались без результатов: в качестве продуктов реакции, сопровождавшейся взрывом, удалось выделить лишь щавелевую кислоту.[1]

Диметилдиацетилен при взаимодействии с тетраокисью азота образует, по-видимому, 2, 3, 4, 5-тетранитрогексадиен-2, 4:[1]

$$CH_3-\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}=\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}-\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}=\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}-CH_3$$

Установление строения этого соединения встретило значительные затруднения: попытки восстановления не привели к выделению ожидаемого рядового тетраамина, малая интенсивность полос инфракрасного спектра не позволила провести сравнения со спектром исходного гексадиена-2, 4.

Картина резко меняется при переходе к 1,4-дифенилдиацетилену-1, 3, который при —20° С в отсутствие кислорода присоединяет 1 *моль* тетраокиси азота и образует 1, 4-динитро-1, 4-дифенилбутатриен-1, 2, 3. Строение последнего было установлено путем сравнения его инфракрасного спектра и спектра тетрафенилбутатриена, причем обнаружено полное их совпадение, что дало основание придать полученному динитросоединению строение кумулена. В пользу подобного строения говорит и ряд свойств: инертность по отношению к различным реагентам (бромируется с трудом при высокой температуре, не реагирует с тетранитрометаном и неустойчив к щелочам) и темно-красная окраска.[1]

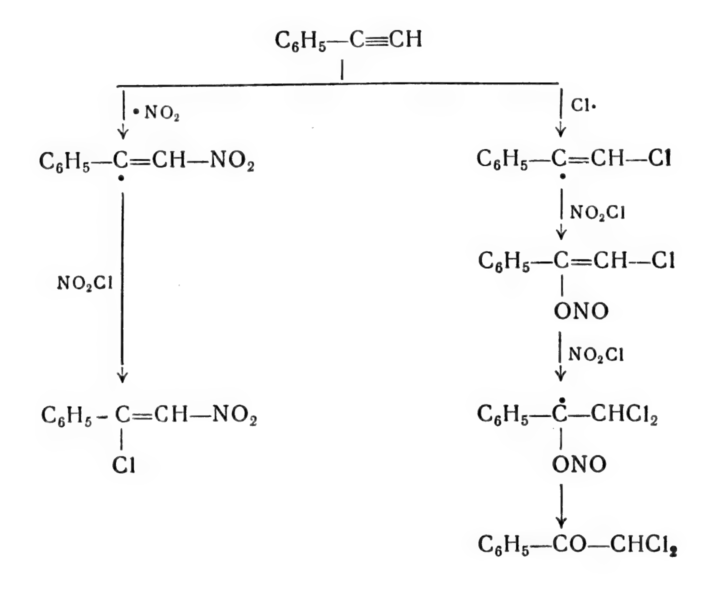
Реакция нитрохлорирования нитрозилхлоридом или нитрилхлоридом производных ацетилена интересна возможностью одностадийного синтеза разнообразных 1, 2-нитрохлоралкенов, содержащих атом хлора, способный к нуклеофильному замещению, и удачно дополняет рассмотренный выше способ их получения нитрованием галогенопроизводных ацетиленовых углеводородов:

$$R-C\equiv C-R' \xrightarrow{NOCl} \underset{R}{\underset{|}{Cl-C}}=\underset{R'}{\underset{|}{C}}-NO \xrightarrow{\text{„O"}} \underset{R}{\underset{|}{Cl-C}}=\underset{R'}{\underset{|}{C}}-NO_2$$

$$R-C\equiv C-R' \xrightarrow{NO_2Cl} \underset{R}{\underset{|}{Cl-C}}=\underset{R'}{\underset{|}{C}}-NO_2$$

Нитрилхлорид легко нитрохлорирует алкены и арилалкены, превращая их в замещенные α, β-нитрохлорэтилена. Реакция с тщательно высушенными веществами и свежеприготовленным нитрилхлоридом проводится при охлаждении в атмосфере азота. Так, гексин-3, декин-5 и 1-фенилгексин-1 образуют соответственно 4-нитро-3-хлоргексен-3, 6-нитро-5-хлордекен-5 и 2-нитро-1-хлор-1-фенилгексен-1. [11]

Нитрование хлористым нитрилом фенилацетилена, [18, 2, 19] протекающее по радикальному механизму, [17] приводит к синтезу α-хлор-β-нитростирола, которому сопутствует дихлорацетофенон: [2, 19]



Действие хлористого нитрозила на фенилацетилен и его замещенные [12, 14] завершается образованием α-хлор-β-нитростиролов, а также α, β-дихлорстирола и α, β, β-трихлорстирола.

Одновременное действие тетраокиси азота и иода в токе азота на фенилацетилен и толан приводит в первом случае к синтезу α, β-иоднитростирола, во втором — к образованию *транс-* и *цис-*нитроиодстильбенов с выходами соответственно 60 и 15%. [13] Аналогичным путем может быть получен иоднитрофенилэтилен.

Особенно интересными оказались превращения α, β-хлорнитростиролов, связанные с замещением атома галогена, активированного сопряжением с нитрогруппой (как и в *о-* и *п-*нитрохлорбензолах) различными нуклеофильными реагентами, гидроксильной группой, первичными алифатическими и ароматическими аминами, тиоцианатами, селенцианатами, меркаптанами (стр. 176).

Таблица

Динитроалкил(арил)алкены и нитрогалогеналкил(арил)алкены

$$R{-}\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}{=}\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}{-}R' \xleftarrow{N_2O_4} R{-}C{\equiv}C{-}R' \xrightarrow[\text{Гал } NO_2]{NOCl} R{-}\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}{=}\underset{\underset{\text{Гал}}{|}}{C}{-}R'$$

№ п. п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Нитрующий агент	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
1	$(O_2N)(CH_3)C{=}C(CH_3)(NO_2)$	$CH_3C{\equiv}CCH_3$	N_2O_4	—	70—72/8	34,2	1,2
	$(CH_3)(O_2N)C{=}C(CH_3)(NO_2)$	$CH_3C{\equiv}CCH_3$		25—27	—	6,8	
2	$(CH_3CH_2)(O_2N)C{=}C(NO_2)(CH_2CH_3)$	$CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3$	N_2O_4	—	53—55/1	31	2
	$(CH_3CH_2)(O_2N)C{=}C(CH_2CH_3)(NO_2)$	$CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3$		29—31	—	4,5	
3	$CHCl{=}CCl{-}NO_2$	$CCl{\equiv}CCl$	N_2O_4	—	53—54/12	—	5
4	$CCl_2{=}CH{-}NO_2$	$CCl_2{=}CH_2$	$NOCl$	—	58,5/12	—	6
5	$O_2N{-}CI{=}CI{-}NO_2$	$CI{\equiv}CI$	N_2O_4	68—69	—	—	7
6	$CI_2{=}CI{-}NO_2$	$CI{\equiv}CI$	N_2O_3	107	—	—	7
7	$C_2H_5CCl{=}C(NO_2)C_2H_5$	$C_2H_5C{\equiv}CC_2H_5$	NO_2Cl	—	61/12	—	11
8	$C_4H_9CCl{=}C(NO_2)C_4H_9$	$C_4H_9C{\equiv}CC_4H_9$	NO_2Cl	—	116,5/11	—	11

9	$C_6H_5C(NO_2)=CH-NO_2$	$C_6H_5C\equiv CH$	N_2O_4	186—188	—	—	8
10	$C_6H_5(O_2N)C=C(NO_2)C_6H_5$	$C_6H_5C\equiv CC_6H_5$	N_2O_4	108—109	—	—	9
11	$C_6H_5C(NO_2)=C=C=C(NO_2)C_6H_5$	$C_6H_5C\equiv C-C\equiv CC_6H_5$	N_2O_4	—	—	33	1
12	$C_6H_5CCl=CH-NO_2$	$C_6H_5C\equiv CH$	NOCl	55—56 50—52	127—129/13 —	 16,9	12, 14 19
			NO_2Cl	54—55 51—53	—	34 35,8	2 19
13	$Cl-C_6H_4-CCl=CH-NO_2$	$Cl-C_6H_4-C\equiv CH$	NOCl	57—58 58—58,5	— —	— —	12 14
14	$Br-C_6H_4-CCl=CH-NO_2$	$Br-C_6H_4-C\equiv CH$	NOCl	56—56,5	—	—	14
15	$o-O_2N-C_6H_4-CCl=CH-NO_2$	$o-O_2N-C_6H_4-C\equiv CH$	NOCl	105	—	—	12
16	$p-O_2N-C_6H_4-CCl=CH-NO_2$	$p-O_2N-C_6H_4-C\equiv CH$	NOCl	118—119 119	— —	— —	12 14
17	$C_6H_5CCl=CCl-NO_2$	$C_6H_5CCl=CH_2$	NOCl	—	148—150/20	—	16
18	$C_6H_5CI=CH-NO_2$	$C_6H_5C\equiv CH$	$N_2O_4+I_2$	49—50	—	86	13, 15
19	$C_6H_5CCl=C(NO_2)C_4H_9$	$C_6H_5C\equiv CC_4H_9$	NO_2Cl		83—85/01	—	11
20	$C_6H_5(I)C=C(NO_2)C_6H_5$	$C_6H_5C\equiv CC_6H_5$	$N_2O_4+I_2$	176—177	—	67	13
21	$I(C_6H_5)C=C(NO_2)C_6H_5$	$C_6H_5C\equiv CC_6H_5$	$N_2O_4+I_2$	113—114	—	16	13

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Schlubach, Lieb. Ann., **594**, 59 (1955).
2. J. P. Freeman, W. Emmons, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1712 (1957).
3. T. Mead, L. Glapp, J. Org. Chem., **23**, 921 (1958).
4. Синтез органических препаратов, сб. 9, 1959, стр. 20.
5. E. Ott, W. Bossaller, Ber., **76**, 88 (1943).
6. А. А. Якубович, А. Л. Ленке, ЖОХ, **19**, 649 (1949).
7. H. Biltz, Ber., **30**, 1709, 1209 (1897); **33**, 2190, 2195 (1900).
8. H. Wieland, E. Blumick, Lieb. Ann., **424**, 100 (1921).
9. N. Campbell, J. Shavel, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2400 (1953).
10. H. Wieland, Ber., **53**, 1343 (1920).
11. H. Schlubach, A. Brau, Lieb. Ann., **627**, 28 (1959).
12. R. Perrot, R. Berger, Comp. rend., **235**, 185 (1952).
13. T. Stevens, W. Emmons, J. Am. Chem. Soc., **80**, 338 (1958).
14. M. Koremura, K. Tomita, C. A., **62**, 3918b (1965).
15. J. P. Freeman, T. E. Stevens, J. Org. Chem., **23**, 136 (1958).
16. R. Perrot, Compt. rend., **202**, 494 (1936).
17. H. Schechter, F. Conrad, A. L. Daulton, R. B. Kaplan, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3052 (1952).
18. W. Steinkopf, M. Kuhnel, Ber., **75**, 1323 (1942).
19. R. Campbell, F. Schultz, J. Org. Chem., **25**, 1877 (1960).

Глава IV

ДЕГИДРАТАЦИЯ НИТРОСПИРТОВ И ДЕЗАЦИЛИРОВАНИЕ НИТРОЭФИРОВ

I. СИНТЕЗ МОНОНИТРОАЛКЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

1. Синтез β-нитроспиртов

Для синтеза непредельных нитросоединений используются альдегиды, реже кетоны, и первичные нитроалканы. В случае алифатических альдегидов первым продуктом реакции конденсации являются β-нитроспирты, которые часто в целях стабилизации превращают в ацильные производные, и только потом дегидратацией или дезацилированием получают нитроалкены.

Непосредственный синтез нитроалкенов конденсацией алифатических альдегидов с нитроалканами осуществлен лишь в единичных случаях.

При взаимодействии ароматических и гетероциклических альдегидов с нитроалканами сначала также образуются β-нитроспирты, однако они обычно не выделяются и сразу дегидратируются в непредельные нитросоединения.

Синтез β-нитроспиртов из карбонильных соединений и нитроалканов успешно осуществляется под влиянием основных и лишь в отдельных случаях кислых катализаторов. Получение β-нитро-

спиртов из галогеноспиртов и нитрита серебра по реакции Майера имеет второстепенное значение:

$$\underset{\substack{\| \\ O}}{R-\overset{R'}{\overset{|}{C}}} + H_2\overset{R''}{\overset{|}{C}}-NO_2 \longrightarrow R-\underset{\substack{| \\ OH}}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}}-\overset{R''}{\overset{|}{C}H}-NO_2 \xleftarrow{AgNO_2} R-\underset{\substack{| \\ OH}}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}}-\overset{R''}{\overset{|}{C}H}-\text{Гал}$$

R, R′, R″ — H, алкил.

В качестве конденсирующих реагентов применяют: KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, АлкOMe(Na, Mg, Al), Na, K_2CO_3, R_2NH, R_3N, R_4NOH, $NaHSO_3$, Na_2SO_3, CO_2, CH_3COOH, анионообменные смолы.

Синтез нитроспиртов конденсацией альдегидов с нитроалканами

Под влиянием слабоосновных солей

В 1895 г. Л. Анри[4] осуществил конденсацию нитрометана с ацетальдегидом и распространил ее на несколько первых членов гомологического ряда альдегидов и нитроалканов. Реакция проводилась в присутствии воды, катализировалась небольшим количеством карбоната калия, протекала экзотермически и завершалась образованием нитроспиртов.

Нитрометан взаимодействием с тремя молями формальдегида[5] образовал количественно трехатомный спирт — 2-нитро-2-метилолпропандиол-1, 3:

$$O_2N-C\,(CH_2OH)_3$$

Этим путем не удалось синтезировать 1-нитроэтанол-2 и 2-нитропропандиол-1, 3. Небольшой выход 1-нитропропанола-2 при конденсации нитрометана с ацетальдегидом Л. Анри также объяснил возможностью образования двух- и трехатомных нитроспиртов.

Карбонат калия оказался удобным катализатором, в его присутствии Л. Анри синтезировал большое число нитроспиртов состава от C_3 до C_7.

Конденсацией нитроалканов с альдегидами были получены следующие нитроспирты.

Из нитрометана соответственно с пропионовым, изомасляным и изовалериановым альдегидами — 1-нитробутанол-2,[4,6] 2-метил-4-нитробутанол-3 и 2-метил-5-нитропентанол-4.[7]

Из нитроэтана с формальдегидом, ацетальдегидом и пропионовым альдегидом — 2-нитропропанол-1,[8] 2-нитробутанол-3[6] и 2-нитропентанол-3.[7]

Из 1-нитропропана с формальдегидом и ацетальдегидом — 2-нитробутанол-1 и 3-нитропентанол-2[9] (выход количественный).

Из 2-метил-1-нитропропана с формальдегидом и ацетальдегидом — 2-метил-3-нитробутанол-4 и 2-метил-3-нитропентанол-4.[7]

Из 2-метил-4-нитробутана с формальдегидом и ацетальдегидом — 2-метил-4-нитропентанол-5 и 2-метил-4-нитрогексанол-5. [10]

Выходы полученных β-нитроспиртов, за исключением нескольких случаев, не указаны.

Позднее с целью повышения выходов нитроспиртов в прописи Л. Анри были внесены некоторые изменения. [11] Так, в отличие от Л. Анри, прибавлявшего карбонат калия в смесь альдегида, нитроалкана и воды, было предложено к смеси, содержащей нитроалкан, карбонат калия и воду, при перемешивании прибавлять по каплям ацетальдегид. В этих условиях все время поддерживался избыток нитроалкана и уменьшалась возможность его конденсации с двумя и тремя молекулами ацетальдегида и вероятность альдольного уплотнения, что приводило к повышению выхода нитроспирта до 52%.

В 1934 г. были опубликованы результаты работы И. М. Горского и С. П. Макарова [12] по исследованию реакции взаимодействия нитрометана с параформальдегидом в присутствии карбоната калия. Авторы нашли, что в процессе этой реакции образуется смесь продуктов, состоящая из нитроэтанола, диметилол- и триметилолнитрометана. Процентное соотношение между этими тремя продуктами зависит от соотношения введенных в реакцию нитрометана и формальдегида.

Таблица 1

Выход β-нитроспиртов в зависимости от молярных соотношений реагентов

$CH_3{-}NO_2$, *г*	CH_2O *г*	$CH_2OHCH_2{-}NO_2$		$(CH_2OH)_2CH{-}NO_2$		$(CH_2OH)_3C{-}NO_2$	
		г	%	*г*	%	*г*	%
200	1	3	100	0	0	0	0
100	5	9,1	61	3	30,5	0,4	5
100	10	12,3	41	8,4	42	2,5	16
100	25	15,7	21	12,5	25	22	55
100	50	13,5	9	14	14	62,5	78
100	100	12	4	22	11	131,5	82

Из данных опытов (табл. 1) следует, что для получения 1-нитроэтанола-2 с количественным выходом необходимо вводить в реакцию 100 *моль* нитрометана на 1 *моль* формальдегида. По предложенной авторами прописи, в нагретую до кипения суспензию параформальдегида в нитрометане вносится небольшое количество карбоната калия. Конец сильно экзотермической реакции устанавливался по полному растворению параформальдегида и исчезновению запаха формальдегида. Несмотря на высокий выход 1-нитроэтанола-2, использование описанного способа ограничивалось высоким расходом нитрометана.

Как показали наши опыты, повторное введение в реакцию регенерированного и дважды перегнанного нитрометана часто приводило к взрыву нитроэтанола при вакуумной разгонке.

В 1896 г. Л. Анри из нитрометана и хлоральгидрата (в присутствии карбоната калия) описал синтез 1, 1, 1-трихлор-3-нитропропанола-2, не указав выхода: [6]

$$Cl_3CCHO + CH_3{-}NO_2 \longrightarrow Cl_3CCHOHCH_2{-}NO_2$$

После опубликования этой работы о синтезе галогенонитроспиртов из галогеноальдегидов длительное время не появлялось сообщений. Лишь в 1938 г. был получен патент на синтез галогенонитроспиртов под влиянием слабощелочных агентов из нитроалканов и хлор- или бромзамещенных альдегидов состава от C_1 до C_4.[13]

Этот способ был применен для конденсации хлоральгидрата с нитроалканами. К подкисленному соляной кислотой водному раствору хлоральгидрата прибавлялся в небольшом избытке нитрометан, затем к смеси прибавлялся насыщенный раствор карбоната калия до щелочной реакции. После двухчасового нагревания при 50° С выделялся желаемый 1, 1, 1-трихлор-3-нитропропанол-2 с выходом 63%. В тех же условиях из хлоральгидрата, нитроэтана и 1-нитропропана были соответственно синтезированы 1, 1, 1-трихлор-3 нитробутанол-2 и 1, 1, 1-трихлор-3-нитропентанол-2 с выходами 53 и 36%. Для достижения 36% выхода второго потребовалось шестичасовое нагревание, по-видимому связанное с понижением активности 1-нитропропана. В отсутствие воды выход 1, 1, 1-трихлор-3-нитробутанола-2 резко увеличивался.

Так, растворением хлоральгидрата в нитрометане, взятом в небольшом избытке, при 50° С и добавлением к полученной смеси каталитического количества безводного карбоната калия при температуре не выше 70—80° С был получен 1, 1, 1-трихлор-3-нитропропанол-2 [15] с выходом 98%.

При использовании в качестве катализатора сульфита натрия при 70° С этот же нитроспирт удалось выделить с количественным выходом.[16] Бутилхлоральгидрат с нитрометаном в тех же условиях давал 2, 3, 3-трихлор-5-нитропентанол-4. При взаимодействии бромальгидрата с нитрометаном в водной среде в присутствии карбоната калия при 50° С был получен 1, 1, 1-трибром-3-нитропропанол-2.[16]

Конденсация нитроэтана с хлоральгидратом и бутилхлоралем, протекавшая в присутствии смешанного катализатора (сульфита натрия и карбоната калия), также завершалась образованием соответствующих трихлорнитроспиртов.[17]

В 1954 г. появилось сообщение [18] о получении фторсодержащих нитроспиртов. Реакция осуществлялась трехчасовым нагреванием соответствующего фторальдегида и нитроалкана при 50—60° С в присутствии безводного карбоната калия. Конденсацией с нитрометаном был получен 1, 1, 1-трифтор-3-нитропропанол-2 с выходом 47%. Гептафторбутаналь был введен в реакцию в тех же

условиях с нитрометаном, нитроэтаном и 1-нитропропаном и образовал соответствующие нитроспирты (выход 70—80%).

При взаимодействии галогенозамещенных нитроалканов с алифатическими альдегидами в качестве катализатора применялся также карбонат калия. Так, в присутствии небольшого количества карбоната калия Л. Анри из 1-хлор- и 1-бром-2-нитроэтана и формальдегида синтезировал 2-хлор- и 2-бром-2-нитропропанол-1.[7] Конденсация 1-хлор-1-нитропропана с формальдегидом привела к образованию 2-хлор-2-нитробутанола-1.[9] В результате конденсации бромнитрометана с формальдегидом и ацетальдегидом в присутствии карбоната калия были выделены соответственно 1-бром-1-нитроэтанол-2 и 1-бром-1-нитропропанол-2.[14] Взаимодействием бромнитроизопентана с формальдегидом в аналогичных условиях был получен 2-бром-4-метил-2-нитропентанол-1.[10]

Под влиянием гидроокисей щелочных и щелочноземельных металлов

Попытки синтезировать нитроспирты исходя из вторичных нитроалканов, а также из первичных с числом атомов углерода более трех показали, что эти соединения вяло реагируют в присутствии щелочных катализаторов. Более сильным конденсирующим средством оказалась гидроокись калия, с успехом примененная при конденсации в водной среде формальдегида с 2-нитропропаном[5] и 2-метил-3-нитропропаном,[20] а также ацетальдегида с 2-метил-3-нитропропаном.

Для синтеза 1-нитрооктанола-2 и 1-нитротридеканола-2 была применена гидроокись калия в спиртовой среде. По окончании реакции, длившейся 24 *ч*, натриевая соль нитроспирта была выделена рассчитанным количеством метилата натрия, а затем разложена и превращена в 1-нитрооктанол-2 высокой степени чистоты с выходом 95%; выход второго нитроспирта не указан.[21]

С целью систематического изучения реакции конденсации нитроалканов с альдегидами Б. Вандербильт и Г. Хесс[22–26] получили большое число нитроспиртов взаимодействием нитроэтана,[23] 1-нитропропана, 2-нитропропана,[24] 1-нитробутана, 2-нитробутана[25] и 2-метил-1-нитропропана с формальдегидом, ацетальдегидом и масляным альдегидом. Было показано, что щелочные катализаторы, стимулирующие конденсацию, одновременно способствуют образованию альдолов, снижающих выход нитроспиртов.

При проведении реакции в двухфазной системе альдегид и щелочной катализатор растворимы в воде больше, чем в нитроалкане. Поэтому даже хорошее перемешивание не устраняет межмолекулярной конденсации альдегида. Лишь добавление растворителя в количествах, необходимых для создания однородной среды, уменьшает возможность образования побочных продуктов реакции. Однако большое разбавление влечет необходимость уве-

личения концентрации щелочи и затрудняет выделение нитроспирта. Количество щелочи, зависящее от строения применяемого нитроалкана, обычно составляет 0,1—1% от веса реакционной массы.

Для достижения максимального выхода реакционную смесь выдерживают несколько дней при 30—35° С. Более высокая температура при добавлении альдегида или во время выдержки отрицательно сказывается на выходе нитроспирта, так как способствует образованию альдолов. По окончании реакции смесь нейтрализуется соляной кислотой, так как слабые кислоты (угольная и уксусная) образуют карбонаты и ацетаты, имеющие щелочную реакцию, а щелочь разлагает при перегонке нитроспирты.

По описанному способу, без указания выходов нитроспиртов, пропионовый и масляный альдегиды были сконденсированы с нитрометаном, нитроэтаном, 2-нитропропаном, 1-нитробутаном и 2-нитробутаном.[27]

Существенный недостаток описанного метода заключается в том, что лишь первичные нитроалканы образуют нитроспирты с высокими выходами,[28, 29] при использовании альдегидов изостроения и вторичных нитроалканов выход нитроспиртов резко падает. Большие неудобства создает также длительность проведения реакции. Известен патент на получение нитроспиртов в присутствии гидроокиси кальция.[30] Замена гидроокисей щелочных металлов на гидроокиси щелочноземельных металлов понижает тенденцию альдегидов к межмолекулярной альдольной конденсации, что приводит к повышению выходов нитроспиртов до 89—99%. Выход 1-нитробутанола-2 (73%) был несколько ниже из-за образования значительного количества нитрогликоля. Осаждение катализатора в виде нерастворимых солей облегчает удаление его из реакционной смеси.

Интересен способ синтеза нитроспиртов в присутствии молекулярных количеств гидроокисей щелочных металлов. Впервые он был применен Л. Буво и А. Валем[31] при получении 2-метил-5-нитропентанола-4 конденсацией нитрометана с изовалериановым альдегидом. К эквимолекулярной смеси нитрометана и изовалерианового альдегида при 30° С постепенно прибавлялось эквимолекулярное количество 30% водного раствора гидроокиси калия, и образовавшаяся калиевая соль нитроспирта разлагалась разбавленной соляной кислотой; выход нитроспирта не указан.

В присутствии более концентрированного раствора гидроокиси калия без точных указаний температурного режима были синтезированы: 1-нитропентанол-2, 2-метил-4-нитробутанол-3 и 2-метил-5-нитропентанол-4 соответственно с выходами 71, 67,5 и 64,5%.[32] В отличие от приведенных способов предложено применять для гомогенизации среды спирт и вместо гидроокиси калия гидроокись натрия.[28]

В присутствии алкоголятов

Применение в качестве конденсирующих средств слабощелочного этилата алюминия и более основного магний-алюминийэтилата было изучено на примере взаимодействия нитрометана, нитроэтана и 1-нитропропана с уксусным, пропионовым, масляным, изомасляным, капроновым, α-этилмасляным, α-этилкапроновым, кротоновым альдегидами и хлоралем.[35] Выходы нитроспиртов колебались в пределах 10—70%.

Их синтез осуществлялся следующим образом: к охлажденной эквимолекулярной смеси альдегида и нитроалкана прибавлялся катализатор. Через 2—3 *ч* охлаждение прекращалось, и смесь оставлялась на несколько дней при комнатной температуре. По окончании реакции катализатор разлагался 10% соляной кислотой. Было показано, что этилат алюминия, применение которого исключает возможность протекания побочных процессов, является прекрасным катализатором реакции конденсации альдегидов с нитроалканами, если используемые альдегиды не имеют заместителей в α-положении. В случае замещенных альдегидов более высокие выходы достигаются в присутствии магний-алюминийэтилата.

Конденсация непредельных альдегидов с нитроалканами в присутствии щелочных катализаторов, приводившая к образованию непредельных нитроспиртов, была осуществлена на примере взаимодействия кротонового альдегида с нитрометаном, нитроэтаном, 1- и 2-нитропропанами, 1- и 2-нитробутанами.[36] Непосредственным развитием этой работы явилось исследование, посвященное конденсации кротонового альдегида с нитрометаном в среде метилового спирта в присутствии каталитических количеств гидроокиси калия или метилата натрия;[37] в первом случае 1-нитропентен-3-ол-2 был выделен с выходом 51%, во втором — с выходом 39,4%. Применение при конденсации кротонового альдегида с нитрометаном, нитроэтаном и 1-нитропропаном алкоголятов алюминия и магния[35] не привело к повышению выходов нитроспиртов, по-видимому, вследствие полимеризации кротонового альдегида.

В присутствии большого количества карбоната калия непредельные альдегиды (акриловый, метакриловый и кротоновый) присоединяют одновременно два моля вторичного нитроалкана по карбонильной группе и по двойной связи; продуктами реакции являются вторичные динитроспирты.[38]

В присутствии металлического натрия

Л. Буво и А. Валь[31] нашли, что конденсацию нитрометана с энантовым альдегидом лучше проводить в сухом эфире в присутствии молекулярного количества металлического натрия. Однако авторами не указан выход полученного таким образом 1-нитрооктанола-2, поэтому трудно судить о действительном преимуществе

металлического натрия как конденсирующего агента по сравнению с гидроокисью калия, в присутствии которой 1-нитрооктанол-2 был получен с выходом 88%. [28]

В присутствии третичных аминов

Гидроокиси щелочных металлов, применяемые в качестве катализаторов, вызывают нежелательную альдольную конденсацию альдегидов. Кроме того, их трудно удалить из реакционной смеси по окончании реакции.

При использовании в качестве конденсирующих средств третичных аминов с константой основности выше 10^{-10} выход нитроспиртов увеличивается, так как третичные амины не катализируют реакцию альдольного уплотнения, а летучесть жидких аминов позволяет легко удалять их из реакционной смеси продуванием воздуха или отгонкой при низкой температуре. [39] Для предотвращения образования нитрогликолей и дальнейшего повышения выходов нитроспиртов автор рекомендует проводить реакцию в избытке нитроалкана. Гомогенность среды достигается применением в качестве растворителей метанола или этанола. Температура экзотермической реакции поддерживается в пределах 25—60° С. По этому методу с высокими выходами были синтезированы ряд нитроспиртов и нитрогликолей.

Третичные амины были также использованы для синтеза галогенонитроспиртов. [40] Так, конденсацией нитроэтана с хлорацетальдегидом в присутствии триэтиламина был получен 1-хлор-3-нитробутанол-2 (выход 56%).

В присутствии анионообменных смол

Заслуживает внимания сообщение о применении анионообменных смол в качестве конденсирующих агентов при синтезе нитроспиртов из альдегидов и нитроалканов. Первые синтезы осуществлялись при помощи Эмберлита IRA-400 и Эмберлита IRA-410, [41] представляющих собой сильные четвертичные аммониевые основания. Было исследовано каталитическое влияние этих анионообменных смол на конденсацию нитрометана, нитроэтана и 2-нитропропана с пропионовым и масляным альдегидами. Реакция осуществлялась при медленном пропускании раствора нитроалкана и альдегида через наполненную катализатором и охлаждаемую извне колонку длиной 40 *см*. Данные, полученные авторами, приведены в табл. 2.

Было изучено сравнительное каталитическое действие сильноосновной смолы (Эмберлит IRA-400) и слабоосновной смолы (Эмберлит IR-4B), содержащей вторичные и третичные аминогруппы. [42] В присутствии этих катализаторов осуществлены реакции конденсации нитрометана, нитроэтана и 2-нитропропана с формальдегидом, пропионовым, масляным, изомасляным и энантовым

Таблица 2

Каталитическое влияние ионообменных смол на выходы β-нитроспиртов

Реагенты		Температура, °C	Время, ч	Нитроспирт	Выход, %
нитроалкан	альдегид				
		Эмберлит IRA-400			
Нитрометан	Пропионовый	27—30	3	$CH_3CH_2CHOHCH_2—NO_2$	70
Нитроэтан	То же	27—30	3	$CH_3CH_2CHOHCH(CH_3)—NO_2$	57
2-Нитропропан	»	30—40	3	$CH_3CH_2CHOHC(CH_3)_2(NO_2)$	58
Нитрометан	Масляный	27—30	2,5	$CH_3CH_2CH_2CHOHCH_2—NO_2$	61
Нитроэтан	»	25—35	4	$CH_3CH_2CH_2CHOHCH(CH_3)—NO_2$	58
2-Нитропропан	»	30—40	3	$CH_3CH_2CH_2CHOHC(CH_3)_2(NO_2)$	42
		Эмберлит IRA-410			
Нитрометан	Пропионовый	27—30	2	$CH_3CH_2CHOHCH_2—NO_2$	62

альдегидами. Реакция проводилась при встряхивании спиртового раствора нитроалкана и свежеперегнанного альдегида с анионообменной смолой (25% от веса альдегида) при комнатной температуре в течение 15 *ч*. В некоторых случаях период перемешивания удлинялся. По окончании реакции катализатор отделялся фильтрованием и продукты разгонялись. Полученные данные, сведенные в табл. 3, показывают, что первичные нитроалканы, конденсируются с альдегидами преимущественно под влиянием сильноосновной смолы Эмберлит IRA-400. При этом формальдегид реагирует с нитрометаном значительно медленнее, чем с нитроэтаном. В случае пропионового и энантового альдегида реакция с нитрометаном и нитроэтаном идет примерно с одинаковой скоростью. Конденсация изомасляного альдегида с нитроэтаном сильно замедлена. С бо́льшим успехом она протекает в присутствии слабоосновной смолы Эмберлит IR-4B. Вторичный нитроалкан (2-нитропропан), как и следовало ожидать, реагирует значительно медленнее по сравнению с первичными нитроалканами. Для получения достаточного выхода нитроспиртов требуется продолжительное время (от 48 *ч* до одной недели). Большие выходы при использо-

вании Эмберлита IR-4B, по-видимому, указывают на протекание побочных реакций в присутствии сильноосновных катализаторов в случае вторичных нитроалканов.

Легкость отделения продуктов реакции от катализатора, достаточно высокие выходы нитроспиртов, возможность осуществления непрерывного процесса говорят о большой перспективности этого метода.

Таблица 3

Выход β-нитроспиртов в зависимости от основности ионообменных смол

Реагенты		Нитроспирт	% конверсии	
нитроалкан	альдегид		IRA-400	IR-4B
Нитрометан	Формальдегид	$CH_2OHCH_2—NO_2$	16	2
	Пропионовый	$CH_3CH_2CHOHCH_2—NO_2$	68	—
	Масляный	$CH_3(CH_2)_2CHOHCH_2—NO_2$	69	—
	Изомасляный	$CH_3CH(CH_3)CHOHCH_2—NO_2$	36	—
	Энантовый	$CH_3(CH_2)_5CHOHCH_2—NO_2$	63	—
Нитроэтан	Формальдегид	$CH_2OHCH(CH_3)—NO_2$	45	—
	Пропионовый	$CH_3CH_2CHOHCH(CH_3)—NO_2$	60	—
	Масляный	$CH_3(CH_2)_2CHOHCH(CH_3)—NO_2$	36	41
	Изомасляный	$CH_3CH(CH_3)CHOHCH(CH_3)—NO_2$	0	36
	Энантовый	$CH_3(CH_2)_5CHOHCH(CH_3)—NO_2$	59	0
2-Нитропропан	Формальдегид	$CH_2OHC(CH_3)_2—NO_2$	14	30
	Пропионовый	$CH_3CH_2CHOHC(CH_3)_2—NO_2$	9	15
	Масляный	$CH_3(CH_2)_2CHOHC(CH_3)_2—NO_2$	0	19/4 *ч*
	Изомасляный	$CH_3CH(CH_3)CHOHC(CH_3)_2—NO_2$	5	18
	Энантовый	$CH_3(CH_2)_5CHOHC(CH_3)_2—NO_2$	0	14/1 нед.

В присутствии кислых реагентов

Исходя из натриевых солей нитроалканов и бисульфитных производных альдегидов, был разработан способ получения алифатических нитроспиртов и описан на примере 3-метил-3-нитроундеканола-4.[28] Теплый водный раствор натриевой соли 2-нитробутана и бисульфитного соединения *н*-октаналя смешивали вместе и оставляли стоять несколько часов. Затем реакционную смесь нагревали до полного отделения 3-метил-3-нитроундеканола-4. После перегонки в вакууме получали β-нитроспирт с выходом 40%.

Было высказано предположение, что гидросульфит натрия благоприятствует образованию из натриевой соли неустойчивой нитроловой кислоты, которая может легко изомеризоваться в нитросоединение и в момент образования вступает в реакцию с альдегидом:[44-46]

$$RCH{=}\underset{\downarrow \atop O}{N}{-}ONa \xrightarrow{H^{\oplus}} RCH{=}\underset{\downarrow \atop O}{N}{-}OH \longrightarrow \begin{cases} RCH_2{-}NO_2 \\ RCHOHCH(R){-}NO_2 \end{cases}$$

Важно, чтобы в момент образования *аци*-формы в реакционной смеси находилось эквимолекулярное количество альдегида. При недостатке альдегида *аци*-форма переходит в нормальную неактивную форму. Естественно, что выход нитроспирта при этом снижается. Избыток альдегида приводит к потерям за счет образования побочных продуктов. Гидросульфит натрия может быть заменен любым другим реагентом кислого характера, способным вытеснить нитроловую кислоту из ее натриевой соли, но не оказывающим на нее разрушительного действия, например слабыми кислотами — угольной или уксусной.

Сильные минеральные кислоты, разлагающие нитроловые кислоты с образованием альдегидов или кетонов, нельзя применять без буфера, поддерживающего определенную величину pH среды. Экспериментальные условия сводятся к тому, что к водному раствору натриевой соли нитроалкана при перемешивании одновременно прибавляются альдегид и слабая кислота; экзотермическая реакция быстро завершается образованием нитроспиртов.

Выход нитроспиртов снижается при использовании вторичных нитроалканов и альдегидов изостроения по сравнению с первичными нитроалканами и альдегидами нормального строения. Причина, возможно, скрыта в меньшей скорости реагирования, вследствие чего *аци*-форма частично превращается в неактивную для реакции нитроформу.

Синтез нитроспиртов конденсацией кетонов с нитроалканами

Литературные сведения о синтезе нитроспиртов из кетонов и нитроалканов немногочисленны. Первое сообщение о неудачной попытке сконденсировать нитрометан с ацетоном в присутствии гидроокиси калия принадлежало Л. Анри.[4] Успех в осуществлении реакции был достигнут значительно позднее. При взаимодействии циклогексанона с нитрометаном в присутствии этилата натрия был получен 1-(нитрометил)-циклогексанол-1:[47]

$$\text{[H]}{=}O + CH_3{-}NO_2 \longrightarrow \text{[H]}\begin{matrix} OH \\ CH_2{-}NO_2 \end{matrix}$$

Изучая возможность получения динитроалканов конденсацией нитроалканов с алифатическими и алициклическими кетонами в присутствии вторичных аминов, Г. Хэсс с сотрудниками[45] нашел, что образующаяся реакционная смесь содержит в виде примеси некоторое количество нитроспирта. Так, например, из ацетона и нитрометана с выходами, меняющимися в зависимости от условий реакции, был получен 1-нитро-2, 2-диметилпентанол-4.

Дальнейшие исследования подтвердили наблюдения Г. Хэсса и показали, что метилат натрия направляет конденсацию нитроалкана с кетонами исключительно в сторону образования третич-

ных нитроспиртов.[48] Так, ацетон и нитрометан образовали нитро-*трет*-бутиловый спирт с выходом 62%. Подобные результаты были получены с гидроокисью натрия, четвертичными аммониевыми основаниями и триэтиламином.

Конденсация ацетона и циклогексанона с нитрометаном и нитроэтаном в присутствии анионообменной смолы Эмберлит IRA-400 подтвердила предположение о меньшей скорости реагирования нитроалканов с кетонами, чем с альдегидами.[42] Однако выходы нитроспиртов высоки вследствие отсутствия побочных реакций.

О взаимодействии галогенопроизводных кетонов с нитроалканами опубликовано лишь одно сообщение: 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-гептафторпентанон-2 был сконденсирован с нитрометаном при семичасовом кипячении в присутствии небольшого количества безводного карбоната калия; выход полученного таким образом 3,3,4,4,5,5,5-гептафтор-2-метил-1-нитропентанола-2 составил 28%.[18]

2. Дегидратация нитроспиртов, галогенонитроспиртов и дезацилирование нитроэфиров

Синтез нитроалкенов этими способами обычно не встречает затруднений. Дегидратация осуществляется путем применения различных (в зависимости от строения образующихся нитроалкенов) водоотнимающих веществ.

Ацильные производные (ацетильные, бензоильные) легко получаются при взаимодействии нитроспиртов с хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот. Вследствие значительной устойчивости ацильных производных и одновременно большей легкости отщепления кислотных остатков этот способ синтеза нитроалкенов предпочтительнее реакции дегидратации:

$$RR'C(OH)-CHR''-NO_2 \xrightarrow{-H_2O} RR'C{=}CR''-NO_2$$

$$RR'C(OCOCH_3)-CHR''-NO_2 \xrightarrow{-CH_3COOH} RR'C{=}CR''-NO_2$$

В качестве дегидратирующих реагентов применяют (для C_2—C_6): $ZnCl_2$, P_2O_5, HPO_3, K, $NaHSO_4$, $KHSO_4$, фталевый ангидрид (для C_8—C_{10}), уксусный ангидрид. Для дезацелирования применяют: K, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 (молекулярные количества), CH_3COONa, $(CH_3CO)_2O$, H_2SO_4 и др.

Дегидратация нитроспиртов впервые была осуществлена в 1903 г. Л. Буво и А. Валем,[31, 52] проводившими реакцию в присутствии хлорида цинка в среде ледяной уксусной кислоты. После 5—6-часового нагревания при температуре кипения образовав-

шийся нитроалкен отгонялся из реакционной смеси с водяным паром. Однако для получения, например, из сырого нитроизогексилена (выход 70%) чистого продукта требовалась трехкратная вакуум-разгонка.

Для дегидратации 2-нитроэтанола-1 использовалась также пятиокись фосфора.[53] При участии этого дегидратирующего агента был получен простейший галогенонитроалкен — 1-хлор-1-нитроэтилен.[54]

Дегидратация трихлорнитроспиртов, полученных из хлораля и нитроалканов,[87, 88] пятиокисью фосфора при нагревании привела к синтезу трихлорнитроалкенов.[89, 90] Хлораль реагирует с нитроалканами в газовой фазе с образованием трихлорнитроалкенов[91] и большого количества трихлорнитроспиртов. Повышение температуры до 360° С увеличивает выход нитроалкенов.

Д. Кук с сотрудниками[18, 94] впервые синтезировали фторсодержащий нитроалкен из 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-гептафтор-1-нитропентанола-2. После полуторачасового кипячения фторнитроспирта с пятиокисью фосфора смесь обрабатывалась водой и образовавшийся 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-гептафтор-1-нитропентен-1 экстрагировался эфиром (выход 68%).

Этот способ не удалось распространить на другие фторнитроспирты, разлагавшиеся при дегидратации.

Дегидратация 2-нитроэтанола-1 была успешно осуществлена с помощью гидросульфата натрия.[54] Совершенно чистый, не содержащий нитрита 2-нитроэтанол-1 нагревали на открытом пламени с большим количеством безводного гидросульфата натрия. После начала довольно энергичной реакции обогрев прекращался, и образовавшийся нитроэтилен вместе с водой отгонялся в приемник (выход 40—50%). Кроме того, для дегидратации 2-нитроэтанола-1 применялись гидросульфат калия и метафосфорная кислота.[55]

С помощью гидросульфатов натрия и калия удается дегидратировать лишь небольшие количества нитроэтанола (порядка нескольких граммов); использование фталевого ангидрида и его 3-нитропроизводного устраняет этот недостаток (Г. Бакли, С. Скейф).[56, 57]

По этому методу была осуществлена дегидратация 1-нитропропанола-2 с выходом 66,5%,[75] в то время как применение хлорида цинка, пятиокиси фосфора, серной кислоты и гидросульфата калия не приводило к положительным результатам.

Японские исследователи[76, 77] полагают, что соотношение фталевого ангидрида и нитроспирта существенно не влияет на выход нитроалкена и дают оптимальные условия синтеза нитроалкенов C_2—C_4 (табл. 4).

Нитроалкены C_5—C_6 получались с хорошими выходами дегидратацией нитроспиртов с эквимолекулярным количеством фталевого ангидрида при 180[78] и 160—170° С.[83] Дегидратация 1-(нитрометил)-циклогексанола-1 над фталевым ангидридом завершалась

образованием нитровинильного и нитроаллильного изомеров.[79]

Таблица 4

Выход нитроалкенов в зависимости от молярных соотношений реагентов

№ п. п.	Нитроалкен	Нитроспирт-фталевый ангидрид	Температура, °C	Продолжительность реакции, *сек*	Выход, %
1	Нитроэтилен	1,63	140/500	60—100	76—77
2	1-Нитропропен-1	0,92	160/165 (в бане)	180	96,5
3	2-Нитропропен-1	0,25	180—187; 90—92 (в бане)	100	88,1
4	2-Нитробутен-1	1,5	190/55—65	250	54
5	2-Нитробутен-2	1,185	70	130	88,8

Для дегидратации нитроспиртов состава C_8—C_{10} был применен уксусный ангидрид.[21] Так, при нагревании эквимолекулярной смеси 2-нитрооктанола-1 и уксусного ангидрида на водяной бане в течение 8 *ч* с последующим повышением температуры за 15 *мин* до 120° С был получен 2-нитрооктен-1 с выходом 80%; его выход при использовании хлорида цинка составляет лишь 50%. Таким же путем был дегидратирован 2-нитротридеканол-1.

В последние годы усилия исследователей были направлены на разработку метода синтеза 1, 1-динитроалкенов. Простейший 1, 1-динитроэтилен пока не был выделен в свободном виде, хотя при нагревании смеси 2, 2-динитроэтанола-1 с циклопентадиеном в хлорбензоле образуется продукт диенового синтеза. По-видимому, 2, 2-динитроэтанол-1, дегидратируясь, дает 1,1-динитроэтилен,[105, 106] который немедленно реагирует с циклопентадиеном:

$$CH_2OH—CH(NO_2)_2 \longrightarrow |CH_2{=}C(NO_2)_2| \xrightarrow{\text{циклопентадиен}} \text{бицикло}[CH_2](NO_2)_2$$

1, 1-Динитроэтилен образуется также при частичной дегидратации 2, 2-динитроэтанола-1, возникающего в результате гидролиза его калиевой соли при pH=4; реакция последней с 1, 1-динитроэтиленом приводит к калиевой соли 2, 2, 4, 4-тетранитробутанола-1 по схеме:[107]

$$\overset{\oplus}{K}\left[\overset{\ominus}{O}ON{=}\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}CH_2OH\right] \xrightarrow{H_2SO_4} O_2N—\underset{NO_2}{\underset{|}{C}H}CH_2OH \longrightarrow \left[O_2N—\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}{=}CH_2\right]$$

$$\overset{\oplus}{K}\left[\overset{\ominus}{O}ON{=}\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}—CH_2OH\right] + O_2N—\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 \longrightarrow \overset{\oplus}{K}\left[\overset{\ominus}{O}ON{=}\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}—CH_2—C(NO_2)_2—CH_2OH\right]$$

Дезацилирование сложных эфиров нитроспиртов происходит значительно легче, чем дегидратация самих нитроспиртов. Реакция протекает в присутствии катализаторов основного характера в растворителях или без них. По методу, предложенному Е. Шмидтом с сотрудниками,[58] расщепление ацетильных производных нитро- и хлорнитроспиртов осуществляется многочасовым кипячением их растворов в сухом этиловом эфире в присутствии небольшого избытка гидрокарбоната калия:

$$\underset{\displaystyle\overset{|}{OCOCH_3}}{RCH}—CH_2—NO_2 \xrightarrow[-CH_3COOH]{} RCH{=}CH—NO_2$$

$$\underset{\displaystyle\overset{|}{OCOCH_3}}{RCH}—CHCl—NO_2 \xrightarrow[-CH_3COOH]{} RCH{=}CCl—NO_2$$

Выход нитроалкенов возрастает с увеличением их молекулярного веса вследствие уменьшения способности к полимеризации. Так, выход 1-нитропропена-1 составляет 44%, а 1-нитрооктена-1 — 80%. Меньшая склонность к полимеризации 1-хлор-1-нитропропена-1 по сравнению с 1-нитропропеном-1 дает возможность получить первый со значительно бо́льшим выходом — 57%. Для дезацилирования сложных эфиров нитроспиртов от C_6 до C_{11} был использован гидрокарбонат натрия в количестве, значительно меньшем эквимолекулярного (15% от рассчитанного).[34] Реакция проводилась в среде водного метанола при температуре кипения реакционной смеси. Наилучшие выходы нитроалкенов (90—95%) были получены из эфиров нитроспиртов состава C_9 и более.

В присутствии каталитических количеств безводного карбоната калия с выходом 84% был выделен 1-нитрооктадецен-1.[59] Использование в качестве растворителя сухого бензола и применение молекулярного количества карбоната натрия позволили улучшить выход нитроалкенов состава от C_3 до C_8.[45, 60, 86]

Для получения фторсодержащих нитроалкенов разложением ацетатов соответствующих нитроспиртов применялся безводный карбонат натрия.[18] Дезацилирование осуществлялось двухчасовым нагреванием смеси ацетата фторнитроспирта с двойным избытком карбоната (большой избыток щелочного агента возможен из-за малой склонности образующихся фторнитроалкенов к полимеризации). По охлаждении нитроалкен экстрагировался этиловым эфиром. Выход полученных таким образом непредельных фторнитросоединений составлял 68—78%.

Дезацилирование при помощи карбонатов и гидрокарбонатов щелочных металлов мало пригодно для синтеза низкомолекулярных нитроалкенов из-за их большой склонности к полимеризации, усиливающейся под влиянием щелочных агентов.

Синтез высокомолекулярных нитроалкенов под влиянием карбонатов также неудобен из-за длительности реакции (6—8 *ч*) и

необходимости применения различных растворителей (этиловый эфир, бензол, метиловый спирт).

Высокие выходы нитроалкенов (80%) получаются при нагревании уксуснокислых эфиров нитроспиртов в течение 1 *ч* при 100° С с безводным ацетатом натрия, взятым в количестве 0,1—10% от рассчитанного. Уксусная кислота отгоняется при пониженном давлении, а остаток промывается водой, сушится и разгоняется в вакууме. Этот метод был применен для получения 2-метил-1-нитропропена-1 [48, 62] и 2-нитробутена-2. [63]

Наибольший интерес представляет пирогенетическое разложение сложных эфиров нитроспиртов, впервые примененное А. Бломквистом с сотрудниками в 1945 г. [64] 1-Нитро-2-(бензоил)-оксипропан нагревался на масляной бане до 190—195° С, сырой нитроалкен отгонялся в процессе пиролиза и подвергался затем очистке. Выход чистого продукта составлял 83,6%. При разложении 2-нитро-1-(бензоил)-оксипропана в количествах, превышающих 20 *г*, выход нитроалкена снижался.

Вскоре после сообщения А. Бломквиста были опубликованы работы М. Голда [65–67] по пирогенетическому расщеплению сложных эфиров нитроспиртов, а также галогенопроизводных нитроспиртов в газовой фазе.

С целью снижения температуры реакции и повышения выхода и конверсии автором было испытано большое число катализаторов. Наиболее активными оказались нейтральные соли щелочноземельных металлов и минеральных кислот. Соли щелочного характера (например, ацетат натрия) снижали выход.

Первичные нитропроизводные оказались менее термостабильными, чем вторичные, поэтому оптимальная температура расщепления для первичных нитроэфиров примерно на 50° С ниже, чем для вторичных. Пиролиз проводился в токе азота в трубке, заполненной катализатором и помещенной в трубчатую печь. По окончании пиролиза конденсат отгонялся при пониженном давлении. При температуре около 300° С и довольно высокой конверсии выход нитроалкенов составлял 80—90% от теоретического. По описанному способу был получен из ацетата нитроэтилен с выходом 78%.

Метод Голда обладает существенными преимуществами по сравнению с другими способами дезацилирования эфиров нитроспиртов, благодаря возможности осуществления непрерывного процесса.

Наконец, низкомолекулярные нитроалкены, полученные по этому способу, не полимеризуются длительное время, так как находятся в смеси с эквимолекулярным количеством кислот, ингибирующих полимеризацию. Подобные смеси могут храниться длительное время и разделяться лишь непосредственно перед использованием. Этот метод удобен для промышленного применения.

Метод дезацилирования эфиров нитроспиртов позволил синтезировать различные нитроалкены, содержащие галогены, замещенные гидроксильные и карбоксильные группы.

Из ацетата 1-нитро-3, 3, 3-трихлорнитропропанола-1 был получен 1-нитро-3, 3, 3-трихлорпропен-1.[92]

Конденсация гексафторацетона с нитрометаном в присутствии карбоната калия приводит к 1, 1-*бис*-(трифторметил)-2-нитроэтанолу-1, превращенному при обработке кетеном в ацетат, образовавший при перегонке с каталитическими количествами карбоната калия 1, 1-*бис*-(трифторметил)-2-нитроэтилен:[93]

$$(F_3C)_2C{=}O + CH_3{-}NO_2 \longrightarrow (F_3C)_2C(OH){-}CH_2{-}NO_2 \xrightarrow{CH_2=C=O}$$

$$\longrightarrow (F_3C)_2C(OCOCH_3){-}CH_2{-}NO_2 \longrightarrow (F_3C)_2C{=}CH{-}NO_2$$

Нагревание ацильного производного 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3,-гептафтор-5-нитробутанола-4 с карбонатом натрия был получен 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-5-нитрогептен-4[94] и 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-гептафтор-5-нитрогексен-4 обработкой соответствующего бензоата бикарбонатом натрия.

3. Непосредственный синтез нитроалкенов из нитроалканов и карбонильных соединений

Первая попытка непосредственного синтеза нитроалкенов из нитроалканов и альдегидов, минуя стадию выделения нитроспирта, принадлежала Л. Буво и А. Валю,[31] пытавшимся осуществить каталитическую конденсацию нитропентана с изовалериановым альдегидом в присутствии пиперидина.

Много лет спустя, в 1946 г., было найдено, что в результате взаимодействия нитроалканов с кетонами в присутствии вторичных аминов образуется смесь, состоящая из динитроалкана и нитроалкена.[70] Так, конденсация диэтилкетона с нитрометаном в присутствии диметиламина дает смесь 3, 3-*бис*-(нитрометил)-пентана и 1-нитро-2-этилбутена-1. Введение в реакцию избытка кетона способствует увеличению выхода нитроалкена. Подобное же влияние на ход реакции оказывают уменьшение длительности и температуры реакции.

В дальнейшем при изучении реакции конденсации метилэтилкетона с нитрометаном в присутствии пиперидина удалось выделить не только соответствующий нитроалкен и динитроалкан,

Таблица 5

Нитроспирты

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}O + \underset{\underset{R''}{|}}{CH_2}—NO_2 \longrightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>COH—\underset{\underset{R''}{|}}{CH}—NO_2$$

№ п.п.	Полученное вещество	Катализатор	Температура кипения, °С	Выход, вес. %	Литература
1	$CH_2OHCH_2—NO_2$	K_2CO_3 Эмберлит IRA-400	89—90/4 83—85/10	~ 100 —	12 42
2	$CH_2OHCH(CH_3)—NO_2$	K_2CO_3 NaOH Эмберлит IRA-400	120—22/32 99/10 97—98/10	— — 45	8 22 42
3	$CH_3CHOHCH_2—NO_2$	K_2CO_3	112/30 90—96/11	— 52	4 11
4	$(CH_3)_2COHCH_2—NO_2$	Органическое основание CH_3ONa Эмберлит IRA-400	— 76—71/10 84—86/10	15—25 62 19	47 48 42
5	$CH_2OHCH(NO_2)CH_2CH_3$	K_2CO_3 NaOH	127—130/35 105/10	— —	9 22
6	$CH_3CHOHCH_2CH_2—NO_2$	NaOH Эмберлит IRA-400	75/2 107—115/25 102—104/10 107—115/25	~ 80 70 68 62	34, 27 41 42 41
7	$CH_3CHOHCH(CH_3)—NO_2$	K_2CO_3 NaOH	112—115/3 92/10 78/17	— — 80	6 22 34
8	$CH_2OHC(NO_2)(CH_3)_2$	K_2CO_3 KOH NaOH	120—123/40 138—139/38 110/10	— — —	7 20 22
9	$(CH_3)_2CHCHOHCH_2—NO_2$	K_2CO_3 KOH NaOH Эмберлит IRA-400	120/40 83—84/4 66/1 113—115/10	— 67,5 ~ 80 36	7 32 34 42
10	$(CH_3)_2COHCH(CH_3)—NO_2$	CH_3ONa Эмберлит IRA-400 Органическое основание	85—86/14 95—97/10 —	1 4 15—25	48 42 47
11	$CH_3CH_2C(CH_3)OHCH_2—NO_2$	$HON(CH_3)(C_2H_5)_3$	99—97/18	—	47

№ п.п.	Полученное вещество	Катализатор	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
12	$(CH_3CH_2)_2COHCH_2{-}NO_2$	Органическое основание	—	15—25	47
13	$CH_3CH_2CH_2CHCH_2OH$ | NO_2	NaOH	117/10	—	23
14	$CH_3CH_2CH_2CHOHCH_2{-}NO_2$	Эмберлит IRA-400 KOH NaOH	111—118/25 114—116/10 87—88/3 85/2	61 69 71 80	41 42 32 34
15	$CH_3CHOHCHCH_2CH_3$ | NO_2	K_2CO_3 NaOH	120/37 100/10 78/2	~100 — ~80	9 22 34
16	$CH_3CH_2CHOHCH{-}NO_2$ | CH_3	K_2CO_3 NaOH Эмберлит IRA-400	118—121/43 79/2 105—110/20 107—108/10	— ~80 57 68,4	7 34 41 42
17	$CH_3CH_2CH_2COHCH_2{-}NO_2$ | CH_3	Органическое основание	—	15—25	47
18	$(CH_3)_2CHOHCH{-}NO_2$ | CH_3	NaOH Эмберлит IR-4B	89/2 113—115/10	~80 36	34 42
19	$(CH_3)_2CHCH_2CHOHCH_2{-}NO_2$	K_2CO_3 KOH	123—180/38 110/15 90—91/2	— — 64,5	7 31 32
20	$(CH_3CH_2)_2CHCHOHCH_2{-}NO_2$	NaOH	93/2	~80	34
21	$CH_3CHOHCHCH(CH_3)_2$ | NO_2	K_2CO_3 KOH NaOH	119—123/38 119—122/38 96—98/10	— — —	7 20 22
22	$(CH_3)_2CHCH_2CHCH_2OH$ | NO_2	KOH	141/32	75	10
23	$CH_3(CH_2)_3CHOHCH_2{-}NO_2$	NaOH	80/1	~80	34
24	$CH_3CHOHCHCH_2CH_2CH_3$ | NO_2	NaOH	112/10	—	22
25	$CH_3CH_2CH_2CHOHCH{-}NO_2$ | CH_3	NaOH Эмберлит IRA-400 Эмберлит IR-4B	108/10 82/2 112—171/25 107—109/10 107—109/10	— ~80 58 36 41	22 34 41 42 41
26	$CH_3CH_2CHOHCHCH_2CH_3$ | NO_2	NaOH	89/2	~80	34

Продолжение

№ п.п.	Полученное вещество	Катализатор	Температура кипения, °С	Выход, вес. %	Литература
27	$(CH_3)_2CHCHOHCH(NO_2)CH_2CH_3$	NaOH	78/2	~ 80	34
28	$(CH_3)_2CHCH_2CH(NO_2)CHOHCH_3$	K_2CO_3	132/30	60	10
29	$(CH_3CH_2)_2CHCHOHCH(CH_3){-}NO_2$	NaOH	92/2	~ 80	34
30	$CH_3(CH_2)_4CHOHCH_2{-}NO_2$	NaOH	— 105/2	83 ~ 80	33 34
31	$CH_3(CH_2)_3CH(NO_2)CHOHCH_3$	NaOH	115/10	—	22
32	$CH_3(CH_2)_3CHOHCH(CH_3){-}NO_2$	NaOH	92/2	~ 80	34
33	$CH_3(CH_2)_2CHOHCH(NO_2)CH_2CH_3$	NaOH —	92/2 —	~ 80 88, 4	34, 26 44
34	$CH_3(CH_2)_3CH(CH_2CH_3)CHOHCH_2{-}NO_2$	NaOH	110/2	~ 80	34
35	$(CH_3CH_2)_2CHCHOHCH(NO_2)CH_2CH_3$	NaOH	87/2	~ 80	34
36	$(CH_3)_2CHCH(NO_2)CHOHCH_2CH_2CH_3$	NaOH	110/10	—	22
37	$CH_3(CH_2)_5CHOHCH_2{-}NO_2$	CH_3ONa NaOH Na Эмберлит IRA-400	135/10 120/2 135—140/10 149—151/10	95 88 — 63	21 28 31 42
38	$CH_3(CH_2)_4CHOHCH(CH_3){-}NO_2$	NaOH	85/2	~ 80	34
39	$CH_3(CH_2)_2CHOHCH(NO_2)(CH_2)_2CH_3$	NaOH	124/10	88, 5	22
40	$CH_3(CH_2)_3CHOHCH(NO_2)CH_2CH_3$	NaOH	92/4	~ 80	34

№ п.п.	Полученное вещество	Катализатор	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
41	$CH_3(CH_2)_3CH—CH—CH\cdot CH_3$ CH_3CH_2 OH NO_2	NaOH	102/2	~80	34
42	$CH_3(CH_2)_6CHOHCH_2—NO_2$	NaOH	120—121/1	—	28
43	$CH_3(CH_2)_5CHOHCH—NO_2$ CH_3	NaOH Эмберлит IRA-400	110/1,5 154—156/10	— 59	28 42
44	$CH_3(CH_2)_4CHOHCHCH_2CH_3$ NO_2	NaOH	108/2	~80	34
45	$CH_3(CH_2)_3CHCHOHCHCH_2CH_3$ CH_3CH_2 NO_2	NaOH	100/2	~80	34
46	$CH_3(CH_2)_6CHOHCH—NO_2$ CH_3	NaOH	122/1,8	71,5	28
47	$CH_3(CH_2)_5CHOHCHCH_2CH_3$ NO_2	NaOH	108/2	~80	34
48	$CH_3(CH_2)_7CHOHCH—NO_2$ CH_3	NaOH	128/1,8	2	28
49	$CH_3(CH_2)_6CHOHCHCH_2CH_3$ NO_2	NaOH	128/2	—	28
50	$CH_3(CH_2)_5CHOHCH(CH_2)_2CH_3$ NO_2	NaOH	135/2	—	28
51	$CH_3(CH_2)_6CHOHCCH_2CH_3$ CH_3 NO_2	—	111/1,5	40	28
52	$CH_3(CH_2)_7CHOHCHCH_2CH_3$ NO_2	NaOH	138—140/2,2	—	28
53	$CH_3(CH_2)_6CHOHCH(CH_2)_2CH_3$ NO_2	NaOH	130/1,2	—	28
54	$CH_3(CH_2)_9CHOHCH—NO_2$ CH_3	NaOH	153—155/2	—	28

№ п.п.	Полученное вещество	Катализатор	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
55	$CH_3(CH_2)_9CHOHCH(NO_2)CH_2CH_3$	NaOH	150—155/1,5	—	28
56	1-(нитрометил)циклогексанол: циклогексан (H) с OH и $CH_2—NO_2$	Эмберлит IRA-400	118—120/10	26,4	42
57	1-(1-нитроэтил)циклогексанол: циклогексан (H) с OH и $CH(CH_3)—NO_2$	Эмберлит IRA-400	120—124/10	15	42

но также нитроспирт — 1-нитро-2-метилбутанол-2. На основании этого был сделан вывод, что нитроалкен является промежуточным продуктом реакции, протекающей по следующей схеме:

$$\begin{matrix}R \\ R'\end{matrix}\!\!>C{=}O \xrightleftharpoons{CH_3-NO_2} \begin{matrix}R \\ R'\end{matrix}\!\!>C(OH)-CH_2-NO_2 \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix}R \\ R'\end{matrix}\!\!>C{=}CH-NO_2 \xrightarrow{CH_3-NO_2} \begin{matrix}R \\ R'\end{matrix}\!\!>C(CH_2-NO_2)_2$$

Естественно, что избыток кетона будет подавлять конденсацию нитроалкана с нитроалкеном, что скажется на увеличении выхода последнего.

Об интересном одностадийном способе получения нитроалкенов сообщил Л. Хаше.[71] При пропускании паров нитрометана и формальдегида при 200° С над нагретым до 250—260° С катализатором (ацетатом свинца, нанесенным на силикагель) был получен конденсат, содержавший некоторое количество нитроэтилена. По данным автора, формальдегид таким же образом конденсируется с другими нитроалканами и их галогенопроизводными. Отсутствие данных о выходе свидетельствует о недостаточности разработки предложенного метода, однако важно установление принципиальной возможности осуществления конденсации нитроалканов с альдегидами и дегидратации нитроспиртов в одном процессе.

Метод Хаше может лечь в основу экономически выгодного промышленного синтеза нитроалкенов.

Таблица 6

Галогенонитроспирты

$$RCHO + \underset{R'}{\overset{Гал}{CH}}-NO_2 \longrightarrow \underset{OH}{RCH}-\underset{R'}{\overset{Гал}{C}}-NO_2$$

$$\underset{Гал}{RCH}-CHO + \underset{R'}{CH_2}-NO_2 \longrightarrow \underset{Гал}{RCH}-\underset{OH}{CH}-\underset{R'}{CH}-NO_2$$

№ п.п.	Полученное вещество	Катализатор	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
1	$CH_2OHCHCl-NO_2$	Слабощелочной	130/12	—	13
2	$CH_2OHCHBr-NO_2$	K_2CO_3	147—148/45	—	19
3	$CH_2OHCCl(CH_3)-NO_2$	K_2CO_3	115/44; т. пл. 13,5	—	7
4	$CH_2OHCBr(CH_3)-NO_2$	K_2CO_3	42	—	7
5	$CH_3CHOHCHBr-NO_2$	K_2CO_3	149—150/42	~100	19
6	$Cl_3CCHOHCH_2-NO_2$	K_2CO_3	42—48	~100	6
			138—146/13	63	14
			105/3,5	98	15
		Na_2SO_3	119/3	—	16
7	$Br_3CCHOHCH_2-NO_2$	K_2CO_3	78	94	16
8	$F_3CCHOHCH_2-NO_2$	K_2CO_3	84/17	47	18
9	$CH_3CH_2CCl(NO_2)CH_2OH$	K_2CO_3	145—150/76	—	9
10	$ClCH_2CHOHCH(CH_3)-NO_2$	$N(C_2H_5)_3$	80—86/1,2	56	40
		Слабощелочные	105—115/8	—	13
11	$Cl_3CCHOHCH(CH_3)-NO_2$	K_2CO_3	134—140/9	53	14
		Na_2SO_3	115/2	70	17
12	$Cl_3CCHOHCH(NO_2)CH_2CH_3$	K_2CO_3	136—142/10	36	14
13	$CH_3CHClCCl_2CHOHCH_2-NO_2$	Na_2SO_3	156/4	~100	16
14	$CF_3CF_2CF_2CHOHCH_2-NO_2$	K_2CO_3	48—52/1	75	18

Продолжение

№ п.п.	Полученное вещество	Катализатор	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
15	$CF_3CF_2CF_2C(CH_3)OHCH_2-NO_2$	K_2CO_3	68/8	28	18
16	$CH_3CCl_2CCl_2CHOHCH(CH_3)-NO_2$	K_2CO_3 Na_2SO_3	138/0,75	—	17
17	$CF_3CF_2CF_2CHOHCH(CH_3)-NO_2$	K_2CO_3	55/1	70	18
18	$CF_3CF_2CF_2CHOHCH(NO_2)CH_2CH_3$	K_2CO_3	73/5	78	18

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Demuth, V. Meyer, Ber., **21**, 3529 (1888).
2. V. Meyer, R. Demuth, Ann. chim., **256**, 28 (1889).
3. L. Henry, Bull. Acad. roy. Belg., [3] **34**, 547 (1898).
4. L. Henry, Compt. rend., **120**, 1265 (1895).
5. L. Henry, Compt. rend., **121**, 211 (1895).
6. L. Henry, Bull. Acad. roy, Belg., [3] **32**, 17 (1896).
7. Henry, Bull. Acad. roy. Belg., [3] **33**, 412 (1897).
8. L. Henry, Bull. Acad. roy. Belg., [3] **33**, 115 (1897).
9. J. Pauwels, Bull. Acad. roy. Belg., [3] **34**, 645 (1897).
10. T. Musset, Bull. Acad. roy. Belg., **1901**, 622.
11. P. Staub, Helv. Chim. Acta, **5**, 888 (1922).
12. И. М. Горский, С. П. Макаров, Ber., **67B**, 996 (1934).
13. O. Nicodemus, O. Wulff, Пат. США 2123556, 1938; C. A., **32**, 6667 (1938).
14. S. Malkiel, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2515 (1942).
15. M. Compton, H. Higgins, L. McBeath, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3229 (1949).
16. F. Chattaway, P. Witherington, J. Chem. Soc., **1935**, 1178.
17. F. Chattaway, P. Witherington, J. Chem. Soc., **1936**, 1294.
18. D. Cook, O. Pierce, E. McBee, J. Am. Chem. Soc., **76**, 83 (1954).
19. J. Maas, Bull. Acad. roy. Belg., [3] **36**, 294 (1898).
20. A. Shaw, Bull. Acad. roy. Belg., [3] **34**, 1019 (1897).
21. H. Cerf de Mauny, Bull. Soc. chim., [5] **7**, 133 (1940).
22. B. Vanderbilt, H. Hass, Ind. Eng. Chem., **32**, 34 (1940).
23. B. Vanderbilt, Пат. США 2135444, 1938; C. A., **33**, 991 (1939).
24. H. Hass, B. Vanderbilt, Пат. США 2132353, 1938; C. A., **33**, 180 (1939).
25. H. Hass, B. Vanderbilt, Пат. США 2132352, 1938; C. A., **33**, 180 (1939).
26. H. Hass, B. Vanderbilt, Пат. США 2139121, 1938; C. A., **33**, 2149 (1939).
27. J. Tindall, Ind. Eng. Chem., **33**, 65 (1941).
28. A. Sprang, E. Degering, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1063 (1942).

29. H. Hass, J. Bourland, Пат. США 2456585, 1948; С. А., **43,** 3438 (1949).
30. H. Hass, B. Vanderbilt, Пат. США 2139120, 1938; С. А., **33,** 2149 (1939).
31. L. Bouveault, H. Wahl, Bull. Soc. chim., [3] **29—30,** 643 (1903).
32. E. Schmidt, A. Ascherl, L. Mayer, Ber., **58,** 2430 (1925).
33. W. Noland, R. Counsell, M. Fischer, J. Org. Chem., **21,** 911 (1956).
34. D. Nightingale, J. Janes, J. Am. Chem. Soc., **66,** 352 (1944).
35. F. Villiani, F. Nord, J. Am. Chem. Soc., **69,** 2608 (1947).
36. E. Degering, A. Sprang, Пат. США 2332482, 1944; С. А., **38,** 1750 (1944).
37. G. Fort, A. McLean, J. Chem. Soc., **1948,** 1907.
38. C. Smith, Пат. США 2475996, 1949; С. А., **43,** 7952 (1949).
39. B. Vanderbilt, Пат. США 2132330, 1938; С. А., **33,** 176 (1939).
40. H. Shechter, F. Conrad, J. Am. Chem. Soc., **76,** 2716 (1954).
41. C. Schmidle, R. Mansfield, Ind. Eng. Chem., **44,** 1388 (1952).
42. M. Astle, F. Abbott, J. Org. Chem., **21,** 1228 (1956).
43. J. Kamlet, Пат. США 2151517, 1939; С. А., **33,** 5003 (1939).
44. J. Bourland, H. Hass, J. Org. Chem., **12,** 704 (1947).
45. H. Hass, E. Riley, Chem. Rev., **32,** 373 (1943).
46. H. Hass, J. Bourland, Пат. США 2456585, 1948; С. А., **43,** 3438 (1949).
47. H. Fraser, G. Kon, J. Chem. Soc., **1934,** 604.
48. A. Lambert, A. Lowe, J. Chem. Soc., **1947,** 1517.
49. E. Schmidt, G. Rutz, Ber., **61,** 2142 (1928).
50. J. Loevenich, J. Koch, U. Pucknat, Ber., **63B,** 636 (1930).
51. E. Schmidt, G. Rutz, Ber., **61,** 2147 (1928).
52. L. Bouveault, A. Wahl, Compt. rend., **134,** 1227 (1902).
53. H. Wieland, E. Sakkellarios, Ber., **52,** 898 (1919).
54. R. Wilkendorf, M. Trenel, Ber., **57,** 306 (1924).
55. K. Noma, Chem. High Polymers (Japan), **5,** 99 (1948); С. А., **46,** 4471 (1952).
56. G. Buckley, C. Scaife, J. Chem. Soc., **1947,** 1477.
57. G. Buckley, C. Scaife, Англ. пат. 595282, 1949; С. А., **42,** 37713 (1948).
58. E. Schmidt, G. Rutz, M. Trenel, Ber., **61,** 472 (1928).
59. C. Porter, B. Wood, J. Inst. Petroleum, **38,** 877 (1952).
60. H. Hass, A. Susie, R. Heider, J. Org. Chem., **15,** 8 (1950).
61. H. Schwarz с сотр., Пат. США 2257980, 1941; С. А., **36,** 494 (1942).
62. H. Shechter, J. Shepherd, J. Am. Chem. Soc., **76,** 3617 (1954).
63. A. Lambert, C. Scaife, J. Chem. Soc., **1947,** 1474.
64. A. Blomquist, W. Tapp, J. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **67,** 1519 (1945).
65. M. Gold, J. Am. Chem. Soc., **68,** 2544 (1946).
66. M. Gold, Пат. США 2414594, 1947; С. А., **41,** 4166 (1947).
67. M. Gold, Пат. США 2414595, 1947.
68. Л. А. Бочарова, В. В. Перекалин, А. С. Полянская, Авт. свид. № 164271, 10. 6. 1963.
69. Л. А. Бочарова, А. С. Полянская, Труды педвузов Дальнего Востока, сер. хим., 1966, стр. 25.
70. M. Larrison, H. Hass, Пат. США 2383603, 1947; С. А., **40,** 347 (1946).
71. L. Hasche, Пат. США 2298375, 1943; С. А., **37,** 1449 (1943).
72. N. Drake, A. Ross, J. Org. Chem., **23,** 717 (1958).
73. Л. А. Бочарова, В. В. Перекалин, А. С. Полянская, Авт. свид. № 166706, 23.1.1964.
74. K. F. Lampe, T. J. Mende, A. P. Mills, J. Chem. Eng. Data, **7,** 85 (1962).
75. А. В. Топчиев, В. П. Алания, З. А. Макарова, ДАН СССР, **131,** 1359 (1960).
76. T. Yamashita, K. Namba, C. A., **59,** 8577b (1963).
77. Ямасита Тадатака, Намба Кэйхо, РЖХим., 3Ж88 (1964).

78. Т. М. Кханнанов, Л. М. Козлов, В. И. Бурмистрова, Труды Казанск. хим.-технол. ин-та им. С. М. Кирова, **26,** 59 (1959).
79. А. В. Топчиев, В. П. Алания, М. Ф. Вагин, ДАН СССР, **151,** 350 (1963).
80. H. Hopff, M. Capaul, Helv. Chim. Acta, **43,** 1898 (1960).
81. J. Fraunham, M. Scharst, J. Am. Chem. Soc., **78,** 4024 (1956).
82. D. V. Nightingale, F. B. Ericksow, N. C. Knight, J. Org. Chem., **15,** 782 (1950).
83. Mitsuo Masaki, Masaki Ohta, Bull. Chim. Soc. Japan., **35,** 1809 (1962).
84. M. B. Frankel, Tetrahedron, **19** (1), 213 (1963).
85. K. Klager, Monatsh. Chem., **96,** 1 (1965).
86. N. J. Hudak, J. Meinwald, J. Org. Chem., **26,** 1360 (1961).
87. F. Chattaway, D. Witherington, J. Chem. Soc., **1935,** 1178.
88. F. Chattaway, J. Dewitt, G. Parkes, J. Chem. Soc., **1936,** 1294.
89. H. Irving, H. Fuller, J. Chem. Soc., **1948,** 1989.
90. F. Bower, H. Burkett, J. Am. Chem. Soc., **75,** 1082 (1953).
91. G. B. Bachman, N. W. Standish, J. Org. Chem., **26,** 1474 (1961).
92. M. Koremura, C. A., **62,** 3918a (1965).
93. Чэнь Цин Юнь, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, **133,** 1113 (1960).
94. E. T. McBee, D. C. Cook, O. R. Pierce, Пат. США 2997505, 22.8.1961; C. A., **56,** 320[e] (1962).
95. А. С. Сопова, В. В. Перекалин, В. М. Лебеднова, О. И. Юрченко, ЖОХ, **34,** 1185 (1964).
96. А. С. Сопова, В. М. Берестовицкая, В. В Перекалин, Химия дикарбонильных соединений, Тезисы докладов, Рига, 1966, стр. 14.
97. E. A. Braude, E. R. H. Jones, G. G. Rose, J. Chem. Soc., **1947,** 1104.
98. H. B. Hill, O. E. Black, J. Am. Chem. Soc., **32,** 232 (1904).
99. R. Bouvealt, A. Wahl, Compt. rend., **131,** 687 (1900).
100. P. Friedländer, J. Mähly, M. Lazarus, Ann., **229,** 203 (1885).
101. И. С. Иванова, Ю. В. Коннова, С. С. Новиков, Изв. АН СССР. ОХН, 1677 (1962).
102. К. К. Бабиевский, В. М. Беликов, Н. А. Тихонова, Изв. АН СССР. ОХН, 89 (1965).
103. S. Umezawa, S. Zen, Bull. Chim. Soc. Japan., **36,** 1143 (1963).
104. К. К. Бабиевский, В. М. Беликов, Н. А. Тихонова, ДАН СССР, **160,** 103 (1965).
105. M. H. Gold, E. E. Hamel, K. Klager, J. Org. Chem., **22,** 1665 (1957).
106. С. С. Новиков, Г. А. Швехгеймер, А. А. Дудинская, Изв. АН СССР. ОХН, 690 (1961).
107. K. Klager, J. P. Kispersky, E. Hamel, J. Org. Chem., **26,** 4368 (1961).

Таблица 7

Нитроалкены

$$RCH(OR')—CH(R'')—NO_2 \longrightarrow RCH=C(R'')—NO_2$$

№ п.п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Дегидратирующий или дезацилирующий реагент	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература (см. стр. 109)
1	$CH_2=CH—NO_2$	Нитроспирт	$NaHSO_4$	98—99	40—50	41
		»	Фталевый ангидрид	38—39/80	66,5	56, 57
		»	3-Нитрофталевый ангидрид	39/70	—	57
		Ацетат нитроспирта	$Al_2(SO_4)_3$	—	78	65
		Нитроспирт	Фталевый ангидрид	—	70	76
		»	» »	38/80	76—77	77
		Ацетат нитроспирта	Пиролиз при 240° C		38	80
		Пропионат нитроспирта	» » 240° C	—	43	80
		Бутират нитроспирта	Пиролиз при 250° C	—	20	80
2	$CH_3CH=CH—NO_2$	Нитроспирт	Фталевый ангидрид	54/28	67	56, 57
		Ацетат нитроспирта	$KHCO_3$	37/10	44	58
		Ацетат нитроспирта	$Ca_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$	—	79	65
		Нитроспирт	Фталевый ангидрид	—	90—96	76
		»	» »	64—65/25	96,5	77
		»	» »	54/28	66,5	75
		Бензоат нитроспирта	Пиролиз при 150—160° C	62—64/65	—	75
3	$CH_3C(NO_2)=CH_2$	Нитроспирт	Фталевый ангидрид	58/90	55,5	56
		»	3-Нитрофталевый ангидрид	38/50	—	57
		Бензоат нитроспирта	—	45—50/60	83,6	64

8 Зак. 244

		Ацетат нитроспирта	Na_2CO_3	57/100	—	60
		» »	$Ca_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$	—	85	65
		Нитроспирт	Фталевый ангидрид	—	82	76
		»	» »	166—169/140	88,1	77
4	$(CH_3)_2C=CH-NO_2$	Ацетат нитроспирта	CH_3COONa	54—56/11	—	48
		Нитроспирт	Фталевый ангидрид	55—56/11	92	78
5	$CH_3CH_2CH=CH-NO_2$	Ацетат нитроспирта	$KHCO_3$	55/12	70	58
6	$CH_3CH_2C=CH_2$ NO_2	» »	Na_2CO_3	60,5/50	—	60
		» »	$CaSO_4$	—	96	66
		Нитроспирт	Фталевый ангидрид	—	74	76
		»	» »	65/28	54	77
7	$CH_3CH=CCH_3$ NO_2	Ацетат нитроспирта	Na_2CO_3	70/30	—	60
		Нитроспирт	Фталевый ангидрид	—	50—54	76
		»	» »	74/80	88,8	77
		»	» »	70/30	62	78
8	$(CH_3)_2CHCH=CH-NO_2$	»	» »	75/23	86	78
9	$CH_3(CH_2)_2CH=CH-NO_2$	Ацетат нитроспирта	$KHCO_3$	69—70/12	76	58
		Нитроспирт	Фталевый ангидрид	69—70/12	84	78
10	$CH_3(CH_2)_2C=CH_2$ NO_2	Ацетат нитроспирта	Na_2CO_3	58/20	—	60
11	$CH_3CH=CCH_2CH_3$ NO_2	» »	Na_2CO_3	57,8/10	—	60
12	$(CH_3)_2CHCH_2CH=CH-NO_2$	Нитроспирт	$ZnCl_2$	79—80/10	70—80	31
		»	Фталевый ангидрид	81—82/12	97	78

Продолжение

№ п.п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Дегидратирующий или дезацилирующий реагент	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература (см. стр. 109)
13	$(CH_3)_2CHCH_2C(NO_2){=}CH_2$	Нитроспирт	Фталевый ангидрид	82—83/42	77	83
14	$(CH_3)_2CHCH{=}C(NO_2)CH_3$	Ацетат нитроспирта Нитроспирт	$NaHCO_3$ Фталевый ангидрид	57/1 57/1	90—95 74	34 78
15	$(CH_3)_2CHC(NO_2){=}CHCH_3$	Ацетат нитроспирта	Na_2CO_3	64/10	—	60
16	$CH_3(CH_2)_2CH_2C(NO_2){=}CH_2$	Нитроспирт	Фталевый ангидрид	93,5— —94,5/47,5	70	83
17	$CH_3(CH_2)_2CH{=}C(NO_2)CH_3$	Ацетат нитроспирта » » Нитроспирт	$NaHCO_3$ Na_2CO_3 Фталевый ангидрид	53/1 82,3/10 82/10	90—95 — 68	34 60 78
18	$CH_3(CH_2)_2C(NO_2){=}CHCH_3$	Ацетат нитроспирта	Na_2CO_3	72/10	—	60
19	$CH_3CH_2CH{=}C(NO_2)CH_2CH_3$	» »	$NaHCO_3$	53/1	90—95	34
20	$(CH_3)_2CHCH{=}C(NO_2)CH_2CH_3$	» »	$NaHCO_3$	84/1	90—95	34
21	$CH_3(CH_2)_4CH{=}CH{-}NO_2$	» »	$NaHCO_3$	57/1	90—95	34
22	$(CH_3)_2CHC(NO_2){=}CH(CH_2)_2CH_3$	» »	Na_2CO_3	85,5/10	—	60

23	$(CH_3CH_2)_2CHCH{=}C(NO_2)CH_2CH_3$	» »	$NaHCO_3$	65/1	90—95	34
24	$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH{-}NO_2$	Нитроспирт	$ZnCl_2$	113—115/8	—	31
		»	Фталевый ангидрид	118/10	80	21
		Ацетат нитроспирта	$KHCO_3$	112/9	83	58
25	$CH_3(CH_2)_2CH{=}C(NO_2)(CH_2)_2CH_3$	» »	Na_2CO_3	93/10	—	60
26	$CH_3(CH_2)_3CH(CH_2CH_3)C(NO_2){=}CHCH_3$	» »	$NaHCO_3$	84/1	—	34
27	$CH_3(CH_2)_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH{=}C(NO_2)CH_2CH_3$	» »	$NaHCO_3$	94/1	90—95	34
28	$CH_3(CH_2)_3CH(CH_2CH_3)CH{=}C(NO_2)CH_2CH_3$	» »	$NaHCO_3$	94/1	90	34
29	$CH_3(CH_2)_5CH{=}C(NO_2)CH_2CH_3$	» »	$NaHCO_3$	97/1	90—95	34
30	$CH_3(CH_2)_{10}CH{=}CH{-}NO_2$	Нитроспирт	$(CH_3CO)_2O$	156/1,5	70	21
31	$CH_3(CH_2)_{15}CH{=}CH{-}NO_2$	Ацетат нитроспирта	K_2CO_3	—	—	59
32	$C_6H_{10}{=}CH{-}NO_2$ (H)	Нитроспирт	Фталевый ангидрид	108—110/12	33—36	79
		»	3-Фторфталевый ангидрид	108—110/12	—	57

Таблица 8

Галогенонитроалкены и эфиры нитроалкенов

$$R{-}CH(Гал){-}CH(Гал){-}NO_2 \longrightarrow R{-}CH{=}C(Гал){-}NO_2$$

$$R{-}CH(Гал){-}CH(R'){-}NO_2 \longrightarrow R(Гал)C{=}CH{-}NO_2$$

$$R{-}CH(R'){-}CH(OAc){-}NO_2 \longrightarrow R{-}CH{=}C(OAc){-}NO_2$$

$$R{-}CH(AcO){-}CH(R'){-}NO_2 \longrightarrow R(AcO)C{=}CH{-}NO_2$$

№ п.п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Дегидратирующий или дезацилирующий реагент	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература (см. стр. 109)
1	$CH_3OCH_2(CH_2)_2C(CH_3)_2CH{=}CH{-}NO_2$	Ацетат нитроспирта	Na_2CO_3	109—110,5/4,2	—	86
2	$CH_2{=}CCl{-}NO_2$	Хлорнитроспирт	P_2O_5	54—55/4	—	54
3	$CH_2{=}CBr{-}NO_2$	Бромнитроспирт	P_2O_5	42/18	11	95
4	$CH_3CH{=}CCl{-}NO_2$	Ацетат хлорнитроспирта	$KHCO_3$	51—52/13	57	58, 49
5	$CH_3CH{=}CBr{-}NO_2$	Ацетат бромнитроспирта	Na_2CO_3	57—59/9	41	96
6	$CH_3CH_2CH{=}CCl{-}NO_2$	» »	Na_2CO_3	59—60/11	—	97
		Ацетат хлорнитроспирта	$KHCO_3$	57—58/10	73	49
7	$CH_3CH_2CH{=}CBr{-}NO_2$	Ацетат бромнитроспирта	Na_2CO_3	74—75/12	—	50, 51

8	$(CH_3)_2CHCH{=}CBr{-}NO_2$	» »	Na_2CO_3	63—68/3	81	96
9	$CH_3(CH_2)_2CH{=}CBr{-}NO_2$	» »	Na_2CO_3	97—98/14	90	50
10	$Cl_3CCH{=}CH{-}NO_2$	Хлоральгидрат и нитрометан	Третичный амин, $MgSO_4$	62—65/1	99	91
		Ацетат трихлорнитроспирта	Метанол, KOH	—	—	92
11	$ClCH_2CH{=}C{-}NO_2$ | CH_3	Ацетат хлорнитроспирта	Na_2CO_3	75—90/3—4	72	40
12	$Cl_3CCH{=}C{-}NO_2$ | CH_3	Хлоральгидрат и нитроэтан	Третичный амин, $MgSO_4$	45—47/2	99	91
		Ацетат трихлорнитроспирта	Метанол, KOH	—	—	92
13	$Cl_3CCH{=}CCH_2CH_3$ | NO_2	Хлоральгидрат и нитропропан	Третичный амин, $MgSO_4$	68—70/2	79	91
14	$Cl_3CCH{=}CCH_2CH_2CH_3$ | NO_2	Хлоральгидрат и нитробутан	Третичный амин, $MgSO_4$	78—82/3	51	91
15	$(CF_3)_2C{=}CH{-}NO_2$	Ацетат гексафторнитроспирта	K_2CO_3	93—94	57	93
16	$CF_3CF_2CF_2CH{=}CH{-}NO_2$	Фторнитроспирт	P_2O_5	122	68	18
17	$CF_3CF_2CF_2CH{=}C{-}NO_2$ | CH_3	»	$(CH_3CO)_2O$	70—71/51	63	18
		Бензоат гептафторнитро-спирта	$NaHCO_3$	136	—	94
18	$CF_3CF_2CF_2CH{=}CCH_2CH_3$ | NO_2	Ацетат гептафторнитроспирта	Na_2CO_3	70—71/51	—	94
		Фторнитроспирт	$(CH_3CO)_2O$	78/75	78	18
19	$CH_3(CH_2)_5CH{=}CCl{-}NO_2$	Ацетат хлорнитроспирта	$KHCO_3$	110—111/9	—	49
20	$CH_3COOCH_2C{=}CH_2$ | NO_2	Диацетат нитроспирта	Пиролиз	т. пл. 14	73,3	85, 84

Продолжение

№ п.п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Дегидратирующий или дезацилирующий реагент	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература (см. стр. 109)
21	$CH_3CH{=}CCOOCH_3$ NO_2	Ацетат эфира оксинитрокислоты	CH_3COONa	50—52/0,5	61	101
		То же	CH_3COONa	67,2—67,5/2	69	102
22	$CH_3CH{=}CCOOC_2H_5$ NO_2	» »	Na_2CO_3	72—75/3	62,5	103
		Диэтиламмониевая соль эфира α-нитро-β-оксимасляной кислоты	HCl	82—83/3—4	32,5	68, 69
23	$CH_3CH_2CH{=}CCOOC_2H_5$ NO_2	То же	HCl	73—74/1—1,5	45	68, 69
24	$(CH_3)_2CHCH{=}CCOOCH_3$ NO_2	Ацетат эфира оксинитрокислоты	CH_3COONa	73—74/3	88	102
25	$(CH_3)_2CHCH{=}CCOOC_2H_5$ NO_2	Диэтиламмониевая соль эфира α-нитро-β-оксивалериановой кислоты	HCl	80—81/4	54	68, 69
26	$CH_3(CH_2)_2CH{=}CCOOC_2H_5$ NO_2	Ацетат эфира оксинитрокислоты	Na_2CO_3	72,5—79,5/0,7	80	103
		Диэтиламмониевая соль эфира α-нитро-β-оксикапроновой кислоты	HCl	72—74/1	40	68, 69
27	$(CH_3)_2CHCH_2CH{=}CCOOC_2H_5$ NO_2	То же	HCl	91—92/2	52,4	68, 69
28	$H_5C_2OOCCH_2CH{=}CCOOC_2H_5$ NO_2	Натрийэтилформилацетат и нитроуксусный эфир	*н*-Бутиламин	125—130/0,2	29,8	103

II. СИНТЕЗ АРИЛ(ГЕТЕРИЛ)НИТРОАЛКЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ*

В начале XX в. были разработаны различные способы получения ароматических и гетероциклических непредельных нитросоединений, среди которых наибольшее значение имеет реакция конденсации ароматических альдегидов с первичными нитроалканами, открытая в 1883 г. Б. Прибсом: [1]

$$C_6H_5-CHO + \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH_2}}-NO_2 \xrightarrow[-H_2O]{ZnCl_2} C_6H_5-CH=\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}-NO_2$$

Большинство последующих работ по синтезу β-нитростиролов связано с изысканиями более эффективных конденсирующих средств. В качестве последних И. Тиле [10] предложил использовать спиртовые растворы щелочей, Л. Буво [11] — алкоголяты щелочных металлов, В. Кновенагель [2] — первичные алифатические амины.

Однако использование щелочей и алкоголятов щелочных металлов ограничено возможностью конденсации с ароматическими альдегидами лишь нитрометана; встречаются также затруднения при проведении реакции с *n*-оксибензальдегидом и его замещенными.

Первичные алифатические амины являются более активными катализаторами: они позволяли вводить в реакцию различные нитроалканы и синтезировать большую гамму арилнитроалкенов.

В настоящее время проводятся исследования катализаторов, которые позволили бы осуществлять реакции при самых различных сочетаниях нитроалканов и альдегидов. Так, например, ацетат аммония в ледяной уксусной кислоте, ранее ограниченно применявшийся в синтезе β-нитростиролов, является превосходным катализатором реакции конденсации окси- и алкоксизамещенных бензальдегида с нитрометаном, нитроэтаном и 1-нитропропаном.

Рассмотрение известных способов получения β-нитростиролов позволяет установить качественную связь между строением нитроалканов и природой катализатора:

$$\text{Арил}-CHO + \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH_2}}-NO_2 \begin{cases} \xrightarrow[NaOH,\ CH_3ONa,\ C_2H_5ONa]{R-H} \\ \xrightarrow[\text{Алкил } NH_2]{R-CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7,\ C_6H_5} \\ \xrightarrow[CH_3COONH_4]{R-H,\ CH_3,\ C_2H_5} \end{cases} \text{Арил}-CH=\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}-NO_2$$

1. Конденсация под влиянием гидроокисей и алкоголятов щелочных металлов

С помощью названных конденсирующих средств было синтезировано большое число ароматических и гетероциклических непредельных нитросоединений. Для этого обычно поступают следующим

* Таблицы по синтезу арил(гетерил)нитроалкенов см. В. В. Перекалин, Непредельные нитросоединения. Госхимиздат, 1961.

образом: к смеси ароматического или гетероциклического альдегида и нитрометана в метаноле (этаноле) при охлаждении постепенно прибавляют метанольный (этанольный) или концентрированный водный раствор гидроокиси натрия или калия, либо их метилаты (этилаты). Реакция сопровождается значительным тепловым эффектом и завершается выделением нерастворимой соли нитроспирта (I), которую затем переводят в раствор добавлением воды. При последующем подкислении разбавленным раствором минеральной кислоты выделяется β-нитроалкен (II):

$$R{-}CHO + CH_3{-}NO_2 \longrightarrow \left[\begin{array}{l} R{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}{-}CH{=}NOO \end{array}\right]^{\ominus} Na^{\oplus} \longrightarrow$$

I

$$\longrightarrow \left[\begin{array}{l} R{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}{-}CH_2{-}NO_2 \end{array}\right] \longrightarrow R{-}CH{=}CH{-}NO_2 + H_2O$$

II

R — арил или гетерил.

Щелочные конденсирующие средства пригодны лишь при взаимодействии ароматических альдегидов с нитрометаном. Другие первичные нитроалканы — нитроэтан,[2] 1-нитропропан[3] и фенилнитрометан[2,4] в реакцию не вступают.

Во многих случаях наблюдалось, что применение щелочи сверх эквимолекулярных количеств значительно увеличивает выходы.

Этот факт был впервые отмечен В. Кновенагелем с сотрудниками,[2] сообщившими, что при конденсации метиленового эфира протокахетового альдегида с нитрометаном применение одного моля щелочи позволяет получить 3, 4-метилендиокси-β-нитростирол с 70% выходом, с двумя молями щелочи выход повышается до 95%. Подобное наблюдение ими было сделано и в случае анисового альдегида. Двухмолярный избыток гидроокиси калия неоднократно использовался позднее и другими авторами.[5–7]

Применение в процессе выделения β-нитростиролов эквивалентного количества минеральной кислоты или ее незначительного избытка может привести к образованию смеси продуктов, состоящей из нитроспирта и нитростирола.[8,9] Поэтому обычно используется значительный избыток кислоты. Иногда и это условие оказывается недостаточным. Так, нитроспирт, образующийся при конденсации *о*-нитробензальдегида с нитрометаном, чрезвычайно стоек и при действии минеральной кислоты[10] или хлорида цинка[11] не превращается в производное β-динитростирола. Дегидратация наступает лишь при перегонке нитроспирта в вакууме.[11]

Этим свойством, по-видимому, обладают все ароматические нитроспирты, синтезированные из замещенных бензальдегида, содержащие в орто-положении к альдегидной группе нитрогруппу; дегидратация наступает также при обработке нитроспиртов ацетатом натрия в среде уксусного ангидрида. Если в ароматическом ядре наряду с нитрогруппой также имеется свободная фенольная

(гидроксильная) группа, то она при этом подвергается ацилированию.[12, 13]

Некоторые нитроспирты дегидратировались при нагревании их нитратов или при кипячении с соляной кислотой.[14–16]

Многие исследователи отмечали, что щелочные конденсирующие средства оказываются неэффективными, если в пара-положении ароматического альдегида находится фенольный гидроксил — один или в сочетании с другими заместителями. Затруднения устраняются, если фенольный гидроксил блокировать посредством ацилирования или алкилирования. Исключением явился 3-карбокси-4-оксибензальдегид (I), конденсировавшийся с нитрометаном.[17] Объяснение этого факта усматривалось в возможности образования β-лактона (II), в котором отсутствует свободный фенольный гидроксил:

$$\underset{\text{I}}{\text{HO–}C_6H_3\text{(HOOC)–CHO}} \longrightarrow \underset{\text{II}}{\text{O–}C_6H_3\text{(OC)–CHO}} \xrightarrow{CH_3NO_2} \text{HO–}C_6H_3\text{(HOOC)–CH=CH–}NO_2$$

В целях подтверждения этого предположения карбоксильная группа этерифицировалась, после чего альдегид (III) снова терял способность вступать в реакцию с нитрометаном:

$$\underset{\text{I}}{\text{HO–}C_6H_3\text{(HOOC)–CHO}} \xrightarrow{C_2H_5OH} \underset{\text{III}}{\text{HO–}C_6H_3(C_2H_5OOC)\text{–CHO}} \xrightarrow{CH_3NO_2} \text{Реакция не идет}$$

Однако сама возможность существования β-лактона (II) в щелочной среде вызывала сомнения.[6]

Щелочные конденсирующие средства оказались также эффективными при синтезе гетероциклических аналогов β-нитростирола.

Значительное число работ было посвящено изучению реакции конденсации фурфурола с нитрометаном, впервые описанной Б. Прибсом.[18] Л. Буво и А. Валь[11] нашли, что хорошим конденсирующим средством является метилат натрия.

При обстоятельном исследовании этого метода обнаружилось существенное влияние на выход качества применяемого для синтеза метанола.[19] Продажный метанол, содержащий воду, давал плохие результаты. Значительное увеличение выхода достигалось применением метанола, высушенного над безводным сульфатом меди и перегнанного над металлическим натрием. Лучшие результаты (средний выход 84%) были получены при использовании метанола, перегнанного над карбидом кальция или металлическим натрием.

При исследовании синтеза и превращений α-(α′-фурил)-β-нитроэтилена И. Тиле[20] нашел, что конденсацию фурфурола с нитрометаном целесообразнее вести при помощи раствора гидроокиси калия; понижение температуры реакции увеличивает выход.[21]

Для промышленного использования большой интерес представляет способ конденсации фурфурола с нитрометаном, в котором в качестве конденсирующего средства применяется известковое молоко.[22]

Аналогично фурфуролу в реакцию конденсации с нитрометаном вступают замещенные в положении 5 производные фурфурола.[23, 24]

α-Тиофеновый альдегид и его производные были также введены в конденсацию с нитрометаном.[25] На основании экспериментальных данных авторы заключили, что введение галогена в тиофеновое ядро не оказывает существенного влияния на выход. В ряду алкилзамещенных выход падает с возрастанием величины алкильного остатка, что, по мнению авторов, связано с большими потерями вследствие низкой температуры плавления образующихся нитросоединений.

Существенно отметить, что щелочь оказывается эффективным катализатором в процессе синтеза непредельных нитросоединений гетероциклического ряда конденсацией фурфурола, α-тиофенового альдегида и их производных с нитроэтаном.[25–27]

Механизм реакции конденсации ароматических и гетероциклических альдегидов с нитроалканами освещен в литературе лишь касательно его первой стадии, приводящей к синтезу продукта альдольного уплотнения, и совершенно отсутствуют сведения по механизму дегидратации нитроспиртов под влиянием растворов минеральных кислот.

И. Бурланд и Г. Хэсс[28] рассматривают эту реакцию как результат нуклеофильной атаки анионом нитрометана электронного пробела атома углерода карбонильной группы. При этом следует ожидать образования двух продуктов — I и II:

$$\underset{\overset{\|}{O^{-\delta}}}{R{-}\overset{+\delta}{C}H} + \left[\begin{matrix}CH{=}NOO\\ |\\ H\end{matrix}\right]^{\ominus} Na^{\oplus} \longrightarrow \underset{\text{I}}{\left[\begin{matrix}R{-}CH{-}CH{=}NOO\\ \quad |\\ \quad OH\end{matrix}\right]^{\ominus} Na^{\oplus}}$$

$$\underset{\overset{\|}{O^{-\delta}}}{R{-}\overset{+\delta}{C}H} + [CH_2{=}NOO]^{\ominus}\,Na^{\oplus} \longrightarrow \underset{\text{II}}{\begin{matrix}R{-}CH{-}CH_2{-}NO_2\\ |\\ ONa\end{matrix}}$$

Однако вероятность образования продукта (II) очень мала, вследствие слабой кислотности спиртовой группы по сравнению с кислотностью первичной нитрогруппы нитроспирта.

2. Конденсация под влиянием органических оснований

Открытие В. Кновенагелем[2] каталитического влияния первичных аминов (метиламина, этиламина, амиламина) на конденсацию ароматических и гетероциклических альдегидов с нитроалканами позволило ввести в эту реакцию серию первичных нитросоединений (нитроэтан,[2] 1-нитропропан,[3, 29] 1-нитробутан[30] и фенилнитро-

метан[2,4]) и значительно расширило возможности синтеза β-замещенных нитроалкенов.

Установлена возможность применения других первичных алифатических и ароматических аминов,[31] среди которых в дальнейшем наибольшее значение получил бутиламин; для этих целей предложено использовать также этилендиамин.[32]

Вторичные амины иногда вызывают полимеризацию образующихся непредельных нитросоединений. Отмечено, что при конденсации *о*-бромбензальдегида с нитрометаном эффективной оказалась лишь смесь бутиламина и пиперидина.[33]

В результате обстоятельных исследований было установлено, что, в отличие от первичных, вторичные и третичные амины катализируют образование продуктов альдольного уплотнения — арилнитроэтанолов, которые превращаются в непредельные нитросоединения при обработке реакционной массы разбавленной соляной кислотой.[31]

Образование арилнитроалкенов из арилнитроалканолов является равновесной реакцией,[34] которая может быть смещена в сторону образования непредельного нитросоединения азеотропной отгонкой воды по методу Дина-Старка. Указанный метод был впервые использован для измерения скорости реакции конденсации бензальдегида с фенилнитрометаном, катализируемой пиперидином,[35] а также при конденсации 3,4-метилендиокси- и 4-диметиламинобензальдегидов с нитрометаном.[36]

Метод азеотропной отгонки был использован для конденсации ароматических альдегидов с нитроэтаном в присутствии бутиламина. Причем при конденсации *о*-метоксибензальдегида с нитроэтаном лучшие результаты (91—93%) дает применение в качестве растворителя бензола или ксилола.[37]

Реакцию Кновенагеля обычно проводят в спиртовом растворе при комнатной температуре; отклонения от этого температурного режима определяются характером реагирующих веществ.

Продолжительность реакции колеблется от 3 до 10 дней, а иногда возрастает до трех недель. Минимальная ее продолжительность отмечена при конденсации галлового альдегида с нитрометаном — 7—8 *ч*.

Метод Кновенагеля был усовершенствован введением 8-часового кипячения реакционной массы, содержащей амиламин, что позволило значительно сократить время реакции.[30] Однако 3-метоксисалициловый альдегид в этих условиях не вступал в реакцию с нитроэтаном, 1-нитропропаном и 1-нитробутаном, а бензальдегид вместо ожидаемого β-нитростирола дал 2-нитро-1,3-дифенилбутандиол-1,3 — продукт взаимодействия 2 *моль* бензальдегида с нитрометаном.

Чтобы избежать образования производного бутандиола-1,3, 4-оксибензальдегид конденсировался в присутствии большого избытка нитрометана.[28] Амиламин не катализировал реакцию конденсации нитроэтана с 4-окси- и 3,4-диоксибензальдегидами.[39] В подоб-

ных случаях положительные результаты были получены с помощью метиламина [40] и бутиламина. [41]

При конденсации *п*-алкиламинобензальдегида с нитроалканами, по-видимому, существенное влияние оказывает величина алкильного остатка. Действительно, 4-диметиламино- и 4-диэтиламинобензальдегиды конденсируются с нитрометаном и нитроэтаном; 4-дипропиламинобензальдегид не реагирует с нитрометаном, а 4-диметиламинобензальдегид не вступает в реакцию с 1-нитропропаном.

Первичные алифатические амины катализировали также конденсацию гетероциклических альдегидов с нитроалканами. Так, α-тиофеновый альдегид в присутствии амиламина успешно реагировал с нитроэтаном и 1-нитропропаном. [43]

Бутиламин [44] и амиламин [30] благоприятствовали конденсации фурфурола с нитроалканами.

Из трех изомерных пиридиновых альдегидов только никотиновый альдегид (β-изомер) при конденсации с нитрометаном в присутствии метиламина [45] и с нитроэтаном в присутствии бутиламина [46] образовал непредельное нитросоединение. Взаимодействие γ-пиридинового альдегида с нитроэтаном в присутствии бутиламина [46] привело к синтезу продукта альдольного уплотнения, который не удалось дегидратировать с помощью пятиокиси фосфора или соляной кислоты. Обработка полученного нитроспирта ледяной уксусной кислотой сопровождалась выделением окислов азота и образованием смолы.

Исследовано также влияние диэтиламина на реакцию конденсации пиридиновых альдегидов с нитрометаном. [47]

Среди производных изохинолинового ряда непредельное нитросоединение было получено при конденсации в присутствии бутиламина изохинолинового альдегида с нитроэтаном. [46]

Конденсация ароматических альдегидов с фенилнитрометаном в большинстве случаев катализируется метиламином [48] и нередко сопровождается присоединением к образующемуся производному α-нитростильбена фенилнитрометана, что также может привести к синтезу производных изоксазола. Эта побочная реакция, очевидно, становится главной при повышении температуры реакции. [33]

И. Майзенгеймер с сотрудниками [49] длительное время не могли получить соответствующий α-нитростильбен из 3-толилнитрометана и бензальдегида, так как в присутствии метиламина, этиламина и амиламина образовывался фенил-ди-(3-толил)-изоксазол. Лишь после того как исследователям удалось, пользуясь специальным приемом, получить 0,1—0,2 *г* 3-метил-α-нитростильбена и использовать его в качестве затравки, нитроалкен был синтезирован без труда.

Бензоильные эфиры салицилового и 3-метоксисалицилового альдегидов в отличие от свободных альдегидов гладко конденсируются с фенилнитрометаном. [50]

Гетероциклические аналоги α-нитростильбена были получены конденсацией фурфурола с фенилнитрометаном[26] и 2-хлорфенилнитрометаном, α-тиофенового альдегида — с фенилнитрометаном.[51]

Никотиновый альдегид при конденсации с фенилнитрометаном вместо ожидаемого непредельного нитросоединения привел к синтезу 1,3-динитро-1,3-дифенил-2-(пиридил-3)-пропана.[45]

Механизм каталитического действия первичных аминов сводится к образованию ими с альдегидами азометинов (I), дающих с нитроалканами продукты присоединения, которые распадаются под влиянием избытка нитроалкана на непредельное нитросоединение (II) и амин:

$$\underset{\text{I}}{\text{Арил—CH=N—CH}_3} + CH_3\text{—}NO_2 \rightleftarrows \text{Арил—}\underset{\substack{|\\ CH_2\text{—}NO_2}}{CH}\text{—NH—CH}_3 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \underset{\text{II}}{\text{Арил—CH=CH—NO}_2} + CH_3\text{—}NH_2$$

Эта точка зрения подробно была развита С. П. Макаровым,[53] исследовавшим свойства промежуточных продуктов, участвующих в реакции конденсации 3-метокси- и 5-бром-3-метоксисалицилового альдегидов с нитрометаном, катализируемой метиламином.

Схема Макарова была позднее подтверждена кинетическими данными, полученными при исследовании конденсации 3-метоксисалицилового альдегида с нитрометаном, катализируемой ацетатом аммония.[54] Было найдено, что реакция начинается после 20-минутного индукционного периода. Если 3-метоксисалициловый альдегид и катализатор смешать заранее, затем прибавить нитрометан, то индукционный период исчезает.

Однако Д. Уорролл[31] допускает подобный механизм реакции лишь для случая первичных ароматических аминов, способных к образованию азометинов, и считает, что алифатические амины вне зависимости от их природы (первичные, вторичные или третичные) катализируют реакцию типа альдольного уплотнения, приводящую к синтезу нитроспиртов.

3. Конденсация под влиянием ацетата аммония

В 1929 г. М. Рао с сотрудниками,[55] исследуя конденсацию 2-окси-4-метоксибензальдегида с нитрометаном, обнаружили, что гидроокись калия не катализирует реакцию, а метиламин дает низкий выход нитроалкена. Непригодными также оказались этиламин, хлорид цинка, аммиак, амид натрия, карбонат аммония и уксусная кислота. Авторы нашли, что к хорошим результатам приводит применение ацетата аммония в присутствии ледяной уксусной кислоты, в спиртовом растворе на холоду при тщательном

перемешивании. Наряду с 2-окси-4-метоксибензальдегидом исследователи успешно ввели в реакцию с нитрометаном 3-метоксисалициловый альдегид и диалкоксизамещенные бензальдегида.

Однако длительное время этот способ синтеза нитростиролов не привлекал внимания исследователей и лишь спустя 15 лет при кипячении смеси, состоящей из ароматического альдегида, нитрометана, ацетата аммония и ледяной уксусной кислоты, была сконденсирована серия производных салицилового альдегида.[56]

Преимущества этого метода проявились также при конденсации ароматических альдегидов с другими первичными нитроалканами (нитроэтаном и 1-нитропропаном).[3] Применение ацетата аммония сокращает также длительность реакции и полностью подавляет полимеризацию нитроалкенов даже при длительном нагревании.

Свободная гидроксильная группа в 4-окси-3, 5-диметоксибензальдегиде делает невозможной конденсацию его с нитрометаном в присутствии ацетата аммония, в то время как метиламин благоприятствует почти количественному выходу арилнитроалкена.[57] Обратное явление наблюдалось при конденсации сполна алкилированных альдегидов: 3, 4, 5-триметокси- и 4-этокси-3, 5-диметоксибензальдегиды гладко реагируют с нитрометаном в присутствии ацетата аммония и остаются инертными в присутствии метиламина.

При исследовании конденсации 4-бром- и 4-иодбензальдегидов было также обнаружено, что спиртовый раствор гидроокиси калия или метиламин не катализируют реакцию. Эффективным конденсирующим средством оказался ацетат аммония.[58]

При попытке осуществить конденсацию 2-нитро-6-оксибензальдегида в присутствии ацетата аммония не образовался ожидаемый арилнитростирол, а был выделен продукт превращения альдегида.[13]

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Priebs, Ber., **16**, 259 (1883); Ann., **225**, 319 (1884).
2. E. Knoevenagel, L. Walter, Ber., **37**, 4502 (1904).
3. K. Gairaund, C. Lappin, J. Org. Chem., **18**, 1 (1953).
4. J. Meisenheimer, F. Heim, Ann., **355**, 269 (1907).
5. G. Hahn, K. Rumf, Ber., **71**, 2141 (1938).
6. C. Hahn, K. Stiehl, Ber., **71**, 2154 (1938).
7. K. Rosenmund, Ber., **42**, 4778 (1909).
8. K. Rosenmund, Ber., **43**, 3412 (1910).
9. P. Neber и др., Ann., **526**, 277 (1936).
10. J. Thiele, Ber., **32**, 1293 (1899).
11. L. Bouveault, A. Wahl, Compt. rend., **135**, 41 (1902).
12. A. Ek. B. Witkop, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5579 (1954).
13. R. Beer, K. Clarke, J. Chem. Soc., **1948**, 1605.
14. L. Fieser, W. Daudt, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2248 (1946).
15. S. Kanao, J. Pharm. Soc. Japan., **49**, 238 (1928).
16. A. Dornow, G. Petsch, Arch. Pharm., **284**, 153 (1951); C. A., **46**, 8621 (1952).

17. F. Remfry, J. Chem. Soc., **99,** 282 (1911).
18. B. Priebs, Ber., **18,** 1362 (1885).
19. C. Grundmann, W. Rucke, Ber., **86,** 939 (1953).
20. J. Thiele, H. Landes, Ann., **369,** 303 (1909).
21. O. Moldenhauer и др., Ann., **583,** 50 (1953).
22. K. Schumann, R. Kaltafen, Chem. Techn., **7,** 175 (1955).
23. O. Moldenhauer и др., Ann., **583,** 46 (1953).
24. З. Н. Назарова, ЖОХ, **24,** 575 (1954).
25. W. King, F. Nord, J. Org. Chem., **14,** 405 (1949).
26. J. Kasiwagi, C., **1927,** II, 254.
27. З. Н. Назарова, Ф. Т. Пожарский, ЖОХ, **28,** 1503 (1958).
28. J. Bourland, H. Hass, J. Org. Chem., **12,** 704 (1947).
29. D. Worrall, L. Cohen, J. Am. Chem. Soc., **66,** 842 (1944).
30. H. Hass и др., J. Org. Chem., **15,** 8 (1950).
31. D. Worrall, J. Am. Chem. Soc., **56,** 1556 (1934).
32. О. М. Лернер, ЖПХ, **31,** 663 (1958).
33. N. Campbell и др., J. Chem. Soc., **1940,** 446.
34. J. Boileau, Bull. Soc. chim., **11,** 758 (1954); РЖХим., 54964 (1955).
35. E. Pratt, E. Werble, J. Am. Chem. Soc., **72,** 4638 (1950).
36. M. Kamlet, J. Am. Chem. Soc., **77,** 4896 (1955).
37. R. Heinzelmann, J. Am. Chem. Soc., **75,** 921 (1953).
38. H. Bretschneider, K. Biemann, Monatsch., **83,** 71 (1952).
39. G. Alles, J. Am. Chem. Soc., **54,** 271 (1932).
40. M. Kulka, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc., **65,** 1180 (1943).
41. O. Schales, H. Grafe, J. Am. Chem. Soc., **74,** 4486 (1952).
42. F. Benington и др., J. Org. Chem., **21,** 1470 (1956).
43. R. Gilsdorf, F. Nord, J. Org. Chem., **15,** 807 (1950).
44. W. McCarthy, R. Kuhl, J. Org. Chem., **21,** 1118 (1956).
45. A. Dornow, F. Boberg, Ann., **578,** 101 (1952).
46. A. Burger, L. Stein, J. Clements, J. Org. Chem., **22,** 143 (1957).
47. F. Zymalkowski, Arch. Pharm., **289,** 52 (1956).
48. С. С. Новиков, Д. И. Хмельницкий, Усп. хим., **26,** 459 (1957).
49. J. Meisenheimer, O. Beisswenger и др., Ann., **468,** 202 (1929).
50. W. Mc Phee и др., J. Am. Chem. Soc., **68,** 1866 (1946).
51. C. Bahner и др., J. Am. Chem. Soc., **70,** 1982 (1948).
52. Z. Eckstein, Roczn. Chem., **28,** 43 (1954).
53. С. П. Макаров, J. prakt. Chem., [2] **141,** 77 (1934).
54. T. Growall, F. Ramirez, J. Am. Chem. Soc., **73,** 2268 (1951).
55. M. Rao и др., Helv. Chim. Acta, **12,** 581 (1929).
56. L. Raiford, D. Fox, J. Org. Chem., **9,** 170 (1944); C. A., **38,** 3267 (1944).
57. F. Benington и др., J. Am. Chem. Soc., **76,** 5555 (1954).
58. X. Dominguer и др., J. Am. Chem. Soc., **75,** 4581 (1953).
59. R. D. Campbell, F. J. Schultz, J. Org. Chem., **25,** 1877 (1960).
60. R. D. Campbell, N. H. Cromwell, J. Am. Chem. Soc., **79,** 3456 (1957).
61. R. D. Campbell, C. L. Pitzer, J. Org. Chem., **24,** 1531 (1959).
62. W. B. Black, R. E. Lutz, J. Am. Chem. Soc., **77,** 5134 (1955).
63. А. И. Киприанов, Т. М. Вербовская, ЖОХ, **33,** 479 (1963).
64. А. И. Киприанов, Т. М. Вербовская, ЖОХ, **32,** 3703 (1962).
65. Л. П. Залукаев, Э. В. Ванаг, ЖОХ, **27,** 3279 (1957).
66. T. Ukai, S. Kanahara, S. Kanetomo, J. Pharm. Soc. Japan., **74,** 43 (1954); C. A., **49,** 1723 (1955).
67. D. Worrall, T. Wolosinski, J. Am. Chem. Soc., **62,** 2449 (1949).
68. D. Worrall, J. Am. Chem. Soc., **60,** 2845 (1938).
69. A. Huitric, W. Kumber, J. Am. Chem. Soc., **78,** 614 (1956).
70. D. Worrall, J. Am. Chem. Soc., **61,** 2969 (1939).
71. H. Kondo, S. Ishiwata, Ber., **64,** 1533 (1931).
72. D. Worrall, F. Benington, J. Am. Chem. Soc., **62,** 493 (1940).

73. L. Bouveault, A. Wahl, Bull. Soc. chim., **29**, 521 (1903).
74. A. K. De, C., **1928**, I, 2393.
75. K. Slotta, G. Szyszka, Ber., **68**, 184 (1935).
76. T. Nashimure, Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 617 (1954).
77. K. Байер, автореф. канд. дисс., ЛГПИ им. А. И. Герцена, 1958.
78. D. Worrall, F. Benington, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2844 (1938).
79. J. Shoesmith, R. Connor, J. Chem. Soc., **1927**, 2230.
80. J. Gullan, C. Virden, J. Chem. Soc., **1929**, 1791.
81. T. Kondo, Y. Shinozaki, C. A., **24**, 5294 (1930).
82. H. Moed и др., Rec. trav. chim., **74**, 919 (1955).
83. M. Jansen, C., **1931**, I, 2614.
84. N. Lange, W. Hambourger, J. Am. Chem. Soc., **53**, 3865 (1931).
85. P. Medinger, Monatsch., **27**, 237 (1906).
86. H. Burton, J. Duffield, J. Chem. Soc., **1949**, 78.
87. V. Tanaka, T. Midzuno, C. A., **23**, 3214 (1929).
88. K. Slotta, G. Haberland, Angew. Chem., **46**, 766 (1933).
89. J. Genstler, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5555 (1951).
90. K. Rosenmund, Ber., **46**, 1034 (1913).
91. W. Parham и др., J. Am. Chem. Soc., **80**, 588 (1958).
92. Z. Borovicka и др., Chem. Listy, **49**, 231 (1955); C. A., **50**, 1639 (1951)
93. D. Worrall, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2841 (1938).
94. K. Slotta, R. Kethur, Ber., **71**, 59 (1938).
95. G. Butler, M. Carten, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2303 (1950).
96. M. Erne, F. Ramirez, Helv. Chim. Acta, **33**, 912 (1950).
97. F. Ramirez, A. Burger, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2781 (1950).
98. C. Mannich, M. Falber, C., **1930**, 1, 77.
99. H. Kaufmann, Ber., **50**, 630 (1917).
100. S. Sukasawa, H. Shigehara, Ber., **74**, 459 (1941).
101. T. Kondo, C., **1928**, II, 55.
102. E. Späth и др., Ber., **58**, 1279 (1925).
103. T. Kondo и др., C., **1928**, I, 1112.
104. G. Tsatsas, Compt. rend., **229**, 218 (1949).
105. K. Hamlin, A. Weston, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2210 (1949).
106. D. Ginsburg, Bull. Soc. chim., **1950**, 510.
107. H. Tomita, T. Nakano, C. A., **47**, 12288 (1953).
108. S. Kobayashi, C., **1928**, I, 1026.
109. M. Tomita, H. Watanaba, C. A., **33**, 2524 (1939).
110. A. Orechoff, E. Späth, F. Kuffner, Ber., **67**, 1214 (1934).
111. S. Dominguez и др., Ciencia, **15**, 208 (1955); РЖХим., 26780 (1957).
112. K. Rosenmund, Ber., **55**, 2365 (1922).
113. F. Benington и др., J. Org. Chem., **20**, 1292 (1955).
114. F. Mauthner, C., **1915**, II, 1044.
115. E. Späth, Monatsch., **40**, 129 (1919).
116. F. Benington, R. Morin, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1353 (1951).
117. K. Slotta, G. Szyszka, J. prakt. Chem., (2) **137**, 339 (1933).
118. F. Benington, J. Org. Chem., **19**, 11 (1954).
119. J. Haley-Mason, J. Chem. Soc., **1953**, 200.
120. F. Benington и др.. J. Org. Chem., **20**, 102 (1955).
121. F. Roberg, G. Schulz, Ber., **90**, 1215 (1957).
122. R. Gilsdorf, F. Nord, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1837 (1952).
123. F. Hoover, H. Hass, J. Org. Chem., **12**, 501 (1947).
124. H. Kaufmann, Ber., **52**, 1422 (1919).
125. E. Shepard и др., J. Am. Chem. Soc., **74**, 4611 (1952).
126. P. Ruggli, B. Hegedüs, Helv. Chim. Acta, **22**, 405 (1939).
127. J. Backer, J. Wilson, J. Chem. Soc., **1927**, 842.
128. J. Meisenheimer, L. Jochelson, Ann., **355**, 281 (1907).
129. B. Flürscheim, E. Holmes, J. Chem. Soc., **1932**, 1, 1458.
130. J. Meisenheimer, K. Weibezahn, Ber., **54**, 3195 (1921).
131. З. Н. Назарова, ЖОХ. **25**, 539 (1955).
132. G. Barger, A. Easson, J. Chem. Soc., **1938**, 2100.

133. Ю. К. Юрьев, Н. Н. Мезенцева. В. Е. Васильковский, ЖОХ, **29**, 3239 (1959).
134. M. Koremura, H. Oku, T. Shono, T. Nakanishi, C. A., **57**, 16451 (1962).
135. А. В. Топчиев, В. П. Алания, В. А. Сапрано, ДАН СССР, **139**, 396 (1961).
136. А. В. Топчиев, В. П. Алания, J. Polymer Sci., PtA-1, 599 (1963).
137. И. П. Цукерваник, Г. Ф. Потемкин, ДАН УзбССР, № 8, 26 (1951).
138. А. П. Терентьев, Р. А. Грачева, ЖОХ, **32**, 2231 (1962).
139. А. В. Топчиев, В. П. Алания, М. Ф. Вагин, ДАН СССР, **151**, 114 (1963).
140. M. Koremura, H. Oku, T. Shono, T. Nakanishi, C. A., **57**, 16450 (1962).
141. А. Б. Шагалов, Н. П. Сорокина, Н. Н. Суворов, ЖОХ, **34**, 1592 (1964).
142. F. Benington, R. D. Morin, L. C. Clark, Jr., J. Org. Chem., **25**, 1542 (1960).
143. M. Koremura, C. A., **62**, 3962 (1965).
144. L. V. Fennoy, J. Org. Chem., **26**, 4696 (1961).
145. D. S. James, P. E. Fanta, J. Org. Chem., **28**, 390 (1963).
146. P. Singh, L. Berlinguet, Can. J. Chem., **42**, 1901 (1964).
147. R. A. Heacock, O. Hutzinger, C. Nerenberg, Can. J. Chem., **39**, 1143 (1961).
148. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров, Р. А. Иванова, ЖОХ, **33**, 3512 (1963).
149. З. Н. Назарова, Л. Е. Ниворожкин, ЖОХ, **30**, 3297 (1960).
150. В. П. Алания, Н. А. Соколов, ЖОрХ, **1** (12), 2245 (1965).
151. З. Н. Назарова, Г. Ф. Потемкин, ЖОрХ, **1** (9), 1709 (1965).
152. В. С. Егорова, В. Н. Иванова, Н. И. Путохин, ЖОХ, **34**, 4084 (1964).
153. О. А. Родина, В. П. Мамаев, ЖОХ, **34**, 2146 (1964).
154. Л. П. Залукаев, А. С. Соловьев, ЖОХ, **34**, 2567 (1964).
155. А. В. Ельцов, ЖОХ, **32**, 1525 (1962).
156. М. А. Казанбиева, Б. А. Тертов, Ф. Т. Пожарский, ХГС, № **3**, 394 (1965).
157. А. М. Симонов, Д. Д. Далгатов, ЖОХ, **34**, 3052 (1964).
158. Л. Н. Яхонтов, М. Я. Урицкая, М. В. Рубцов, ЖОрХ, **1** (11), 2040 (1965).
159. W. R. N. Williamson, J. Chem. Soc., **1962**, 2833.
160. G. Drefahl, H. Ehrhardt, Ber., **93**, 500 (1960).
161. G. Drefahl, G. Heublein, Ber., **93**, 497 (1960).

Несопряженные динитродиены, в которых нитровинильные остатки изолированы метиленовыми группами, получены конденсацией 1, 4-динитробутана и 1, 4-динитро-2, 3-диметил- или 2, 3-дифенилбутена-2 с альдегидами.[1] 1, 3-Динитропропан и 1, 4-динитробутен-2 ввиду их крайней чувствительности к основаниям (которые являются катализаторами этой реакции) не удалось ввести в реакцию конденсации.

Из алифатических альдегидов с 1, 4-динитробутаном был сконденсирован формальдегид. Для предотвращения образования тетрола, являющегося единственным продуктом конденсации первичного динитроалкана с формальдегидом[2] и последующего отщепления метилольных групп был использован не свободный 1, 4-динитробутан, а его динатриевая соль и параформ. Образовавшийся гликоль (Ia) через диацетат превращается в 2, 5-динитрогексадиен-1, 5 (I):

$$O_2N{-}CH_2CH_2CH_2CH_2{-}NO_2$$

$(CH_2O)_x$ | $R{-}C_6H_4{-}CHO$

$$HOCH_2{-}\underset{NO_2}{CH}CH_2CH_2\underset{NO_2}{CH}{-}CH_2OH \quad (Ia)$$

$$R{-}C_6H_4{-}CH{=}\underset{NO_2}{C}{-}CH_2CH_2{-}\underset{NO_2}{C}{=}CH{-}C_6H_4{-}R \quad (II-V)$$

$$CH_2{=}\underset{NO_2}{C}{-}CH_2CH_2{-}\underset{NO_2}{C}{=}CH_2 \quad (I)$$

(II) R — H; (III) R — OCH_3; (IV) R — $N(CH_3)_2$; (V) R — NO_2.

Конденсация с ароматическими альдегидами осуществлялась в присутствии каталитических количеств этилендиамина или в случае *п*-нитробензальдегида — в присутствии избытка ацетата аммония в ледяной уксусной кислоте. Этим методом был синтезирован ряд 2, 5-динитро-1, 6-диарилгексадиенов-1, 5 (II—V).

1, 4-Динитро-2, 3-диметилбутен-2 с ароматическими альдегидами в присутствии аминов реагировал очень медленно и с ничтожным выходом, по-видимому, вследствие пониженной подвижности аллильных водородных атомов, за счет гиперконъюгации с метильной группой. В случае 1, 4-динитро-2, 3-дифенилбутена-2 в этих условиях реакция не шла совсем.

С лучшими выходами реакция конденсации была осуществлена при нагревании с большим избытком ацетата аммония в ледяной уксусной кислоте. Продукты конденсации образовывались с количественным выходом при использовании не свободных альдегидов и основного катализатора, а шиффова основания в среде уксусного ангидрида (по аналогии с синтезом нитрокоричных эфиров и нитроалкенов).[3] Только последним методом удалось сконденсировать 1,4-динитро-2,3-дифенилбутен-2. Таким образом был получен ряд сопряженных динитротриенов (VI—IX):

$$O_2N-CH_2-\underset{R}{\underset{|}{C}}=\underset{R}{\underset{|}{C}}-CH_2-NO_2 \xrightarrow{R'-C_6H_4-CHO} R'-C_6H_4-CH=\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}-\underset{R}{\underset{|}{C}}=\underset{R}{\underset{|}{C}}-\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}=CH-C_6H_4-R'$$

VI – IX

(VI) $R-CH_3$, $R'-H$; (VII) $R-CH_3$, $R'-OCH_3$; (VIII) $R-CH_3$, $R'-NO_2$; (IX) $R-C_6H_5$, $R'-H$.

Впервые реакция конденсации ароматических диальдегидов с нитрометаном была исследована И. Тиле.[4] Используя разработанный им способ конденсации ароматических альдегидов с нитрометаном в присутствии спиртового раствора гидроокиси калия, автор синтезировал первый динитродиен — 1,4-*бис*-(β-нитровинил)-бензол взаимодействием терефталевого альдегида с двумя молями нитрометана.

Д. Уорролл[5] применил для тех же целей концентрированный раствор гидроокиси натрия и сообщил, что нитроэтан в присутствии первичных аминов не реагирует с терефталевым альдегидом.

Однако позднее было найдено, что 1,4-*бис*-(β-метил-β-нитровинил)-бензол может быть получен с 31% выходом при нагревании исходных веществ в присутствии бутиламина.[6] Терефталевый альдегид также удалось ввести в реакцию с фенилнитрометаном и 4-бромфенилнитрометаном,[5] конденсация с нитроэтаном и фенилнитрометаном протекает в присутствии этилендиамина:[7]

$$O_2N-\underset{R}{\underset{|}{C}}=CH-C_6H_4-CH=\underset{R}{\underset{|}{C}}-NO_2$$

$R-H$, CH_3, C_6H_5, C_6H_4Br (*п*).

Взаимодействие изофталевого альдегида с нитрометаном в присутствии концентрированного раствора гидроокиси натрия[8] протекает с 7% выходом.[9] Лучшие результаты были достигнуты при трехчасовом нагревании исходных веществ в присутствии бензиламина. Амиламин успешно катализирует реакцию взаимодействия изофталевого альдегида с нитроэтаном.[6] Метанольный раствор гидроокиси калия благоприятствует конденсации 4-метоксиизофталевого альдегида с нитрометаном.[10]

Детальное исследование реакции конденсации терефталевого альдегида с нитрометаном показало, что при быстром прибавлении холодного 38% водного раствора гидроокиси натрия к смеси реагентов с высоким выходом выделяется динатриевая соль *аци*-1, 4-*бис*-(α-окси-β-нитроэтил)-бензола (I), превращающаяся при подкислении 40% уксусной кислотой в соответствующий гликоль (II), который образуется также непосредственно при конденсации терефталевого альдегида в присутствии диэтиламина; обработка динатриевой соли (I) или гликоля (II) соляной кислотой приводит к динитропроизводному (III) — 1, 4-*бис*-(β-нитровинил)-бензолу:

$$O_2N{-}CH{=}CH{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}NO_2 \quad \text{(III)}$$

$$\uparrow HCl$$

$$OHC{-}C_6H_4{-}CHO + 2CH_3{-}NO_2 \xrightarrow{NaOH} NaOON{=}CH{-}CH(OH){-}C_6H_4{-}CH(OH){-}CH{=}NOONa \quad \text{(I)}$$

$$\downarrow CH_3COOH$$

$$OHC{-}C_6H_4{-}CHO + 2CH_3{-}NO_2 \xrightarrow{(C_2H_5)_2NH} O_2N{-}CH_2{-}CH(OH){-}C_6H_4{-}CH(OH){-}CH_2{-}NO_2 \quad \text{(II)}$$

$$\downarrow HCl$$

$$O_2N{-}CH{=}CH{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}NO_2 \quad \text{(III)}$$

Подобные превращения были осуществлены при конденсации изофталевого альдегида с нитрометаном.[11, 12]

При попытке синтезировать изомерный арилдинитроалкенил исходя из фталевого альдегида образовался β-нитро-α-гидриндон — продукт взаимодействия диальдегида с одним молем нитрометана.[6, 13]

Нитродиены с сопряженными двойными связями, нестойкие высокореакционноспособные соединения, впервые были синтезированы и описаны Г. Бакли и С. Чарлишем.[15] В чистом виде авторам удалось получить лишь два изомера: 3-нитропентадиен-1, 3 и 3-нитро-2-метилбутадиен-1, 3. Первый был синтезирован с 54% выходом дезацилированием соответствующего уксуснокислого эфира нитрогликоля (образовавшегося в качестве побочного продукта при конденсации нитрометана с ацетальдегидом), путем его нагревания в течение 1 *ч* при 100° С в присутствии небольшого количества безводного ацетата натрия:

$$CH_3COOCH(CH_3)-CH(NO_2)-CH(CH_3)OCOCH_3 \xrightarrow{-2CH_3COOH} CH_3CH=C(NO_2)CH=CH_2$$

Синтез изомерного нитродиена был осуществлен по следующей схеме:

$$CH_2=C(CH_3)-CH_2-NO_2 \xrightarrow[KOH]{2HCHO} CH_2=C(CH_3)-C(NO_2)(CH_2OH)_2 \xrightarrow{C_2H_5ONa}$$

$$\rightarrow CH_2=C(CH_3)-CH(NO_2)-CH_2OH \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} CH_2=C(CH_3)-CH(NO_2)-CH_2OCOCH_3 \xrightarrow[-CH_3COOH]{CH_3COONa}$$

$$\longrightarrow CH_2=C(CH_3)-C(NO_2)=CH_2$$

Н. Д. Николинский и Т. Спасов,[16] исходя из 3-нитропропена-1, осуществили синтез 2-нитробутадиена-1, 3, применив натриевое производное 3-нитропропена-1:

$$CH_2=CHCH_2-NO_2 \xrightarrow{C_2H_5ONa} CH_2=CHCH=NOONa \xrightarrow[HCl]{HCHO}$$

$$\longrightarrow CH_2=CHCH(NO_2)CH_2OH \xrightarrow{CH_3COCl} CH_2=CH-CH(NO_2)CH_2OCOCH_3 \xrightarrow{-CH_3COOH}$$

$$\longrightarrow CH_2=CHC(NO_2)=CH_2$$

Конденсация ацетальдоля с нитрометаном, нитроэтаном, 2-нитропропаном и 1-нитро-1-фенилэтаном привела с двумя первыми нитроалканами к смесям сопряженных и несопряженных нитродиенов

$$RCH{=}CHCH{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}{-}NO_2 \quad \text{и} \quad RCH{=}CHCH{=}CH\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H{-}NO_2$$

а с третьим — к 2-нитро-2-метилгексадиену-3, 5.

С. С. Новиков, И. С. Корсакова и К. В. Бабиевский [18] предложили синтезировать 1, 4-динитробутадиен-1, 3 из нитрометана и глиоксаля по схеме:

$$OHC{-}CHO + 2CH_3{-}NO_2 \longrightarrow O_2N{-}CH_2\underset{\displaystyle HO}{\underset{|}{C}}H\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2{-}NO_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow O_2N{-}CH_2\underset{\displaystyle CH_3COO}{\underset{|}{C}}H\underset{\displaystyle OOCCH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2{-}NO_2 \longrightarrow O_2N{-}CH{=}CHCH{=}CH{-}NO_2$$

Нитромалоновый диальдегид оказался весьма интересным исходным продуктом для получения нитродиенов, содержащих электрофильные остатки.

Химия нитромалонового диальдегида — одного из немногих доступных диальдегидов — развивалась преимущественно в трех направлениях: гетероцепной конденсации, гетероциклизации и карбоциклизации. [19] Карбоцепная конденсация нитромалонового диальдегида оставалась неизвестной.

С. М. Квитко и В. В. Перекалиным [20] была осуществлена карбоцепная конденсация натрийнитромалонового диальдегида с соединениями, содержащими активные метиленовые и метильные группы, в присутствии основных катализаторов и получены разнообразные производные нитропентадиена:

$$\left[\begin{array}{c} O\diagdown\!\!\!\diagdown N \diagup\!\!\!\diagup O \\ \vdots \\ O{\cdots}CH{\cdots}C{\cdots}CH{\cdots}O \end{array}\right]^{\ominus} \overset{\oplus}{Na} \xrightarrow{H_2C\langle^{R}_{R'}} \left[\begin{array}{c} O\diagdown\!\!\!\diagdown N \diagup\!\!\!\diagup O \\ \vdots \\ {}^{R}_{R'}\rangle C{\cdots}CH{\cdots}C{\cdots}CH{\cdots}C\langle^{R}_{R'} \end{array}\right]^{\ominus} \overset{\oplus}{Na}$$

I—III

(I) $R-NO_2$, $R'-CN$; (II) $R-COOC_2H_5$, $R'-CN$; (III) $R, R'-CN$

$$III \xrightarrow{H^{\oplus}} {}^{NC}_{NC}\rangle C{=}CH{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH\langle^{CN}_{CN}$$

IV

Для этой реакции были использованы метиленовые и метильные компоненты, не способные образовывать с нитромалоновым диальдегидом карбоциклические производные.

В отличие от алифатических метиленовых компонентов гетероциклические соединения, содержащие активные метильные группы, например иодметилаты α-пиколина, хинальдина и N-метил-2-метилбензимидазола, вступали в реакцию конденсации лишь с одной альдегидной группой натрийнитромалонового диальдегида и образовывали оранжево-красные продукты, не содержащие иода.

Подобное течение реакции можно, по-видимому, объяснить тем, что сначала нейтрализуется натриевая соль нитромалонового диальдегида и затем свободный альдегид реагирует с метильной группой гетероциклического компонента:

$$\left[\overset{\oplus}{N}(CH_3)\text{—}CH_3\right]I^{\ominus} + \left[O{\cdots}CH{\cdots}\underset{\displaystyle O{\cdots}\overset{|}{N}{\cdots}O}{C}{\cdots}CH{\cdots}O\right]^{\ominus}\overset{\oplus}{Na} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[\overset{\oplus}{N}(CH_3)\text{—}CH{=}CH\text{—}\underset{\displaystyle \overset{\|}{N}(\to O)O^{\ominus}}{C}\text{—}CH{=}O\right] \longrightarrow N(CH_3){=}CH\text{—}CH{=}\underset{\displaystyle NO_2}{C}\text{—}CH{=}O$$

Таблица 9

Моно-, динитродиены, динитротриены и их производные

$$2R-CH=O + \underset{NO_2}{\underset{|}{H_2C}}(CH_2)_n\underset{NO_2}{\underset{|}{CH_2}} \longrightarrow R-CH=\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}(CH_2)_n\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}=CH-R$$

R — H, арил

$$2R-CH=O + \underset{NO_2}{\underset{|}{H_2C}}-\underset{R'}{\underset{|}{C}}=\underset{R'}{\underset{|}{C}}-\underset{NO_2}{\underset{|}{CH_2}} \longrightarrow R-CH=\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}-\underset{R'}{\underset{|}{C}}=\underset{R'}{\underset{|}{C}}-\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}=CH-R$$

R′ — алкил, арил

$$O=CH-\text{Арил}-CH=O + \underset{R}{\underset{|}{H_2C}}-NO_2 \longrightarrow O_2N-\underset{R}{\underset{|}{C}}=CH-\text{Арил}-CH=\underset{R}{\underset{|}{C}}-NO_2$$

R — H, алкил, арил

№ п. п.	Полученное вещество	Катализатор	Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
1	$CH_2=\underset{NO_2}{\underset{\mid}{C}}CH_2CH_2\underset{NO_2}{\underset{\mid}{C}}=CH_2$	K_2CO_3	80	37	1
2	$C_6H_5CH=\underset{NO_2}{\underset{\mid}{C}}(CH_2)_2\underset{NO_2}{\underset{\mid}{C}}=CHC_6H_5$	$(CH_2NH_2)_2$	174	72	1
3	$O_2N-C_6H_4-CH=\underset{NO_2}{\underset{\mid}{C}}(CH_2)_2\underset{NO_2}{\underset{\mid}{C}}=CH-C_6H_4-NO_2$	CH_3COONH_4 (лед. CH_3COOH)	231—232	40	1
4	$H_3CO-C_6H_4-CH=\underset{NO_2}{\underset{\mid}{C}}(CH_2)_2\underset{NO_2}{\underset{\mid}{C}}=CH-C_6H_4-OCH_3$	$(CH_2NH_2)_2$	228—229	82	1

5	$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=C(NO_2)(CH_2)_2C(NO_2)=CH-C_6H_4-N(CH_3)_2$	CH_3COONH_4 (лед. CH_3COOH)	258—259 (разл.)	75	1
6 *	$C_6H_5CH=C(NO_2)-C(CH_3)=C(CH_3)-C(NO_2)=CHC_6H_5$	CH_3COONH_4 (лед. CH_3COOH)	215	50	1
7 *	$H_3CO-C_6H_4-CH=C(NO_2)-C(CH_3)=C(CH_3)-C(NO_2)=CH-C_6H_4-OCH_3$	CH_3COONH_4 (лед. CH_3COOH)	225—226	42	1
8 *	$O_2N-C_6H_4-CH=C(NO_2)-C(CH_3)=C(CH_3)-C(NO_2)=CH-C_6H_4-NO_2$	CH_3COONH_4 (лед. CH_3COOH)	292 (разл.)	57	1
9	$C_6H_5CH=C(NO_2)-C(C_6H_5)=C(C_6H_5)-C(NO_2)=CHC_6H_5$	—	170	25	1

* 6, 7, 8 получены также из 1, 4-динитробутенов-2 и соответствующих азометинов.

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Катализатор	Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
10	$O_2N-CH=CH$, $CH=CH-NO_2$ (мета-положение в бензольном кольце)	NaOH $C_6H_5CH_2NH_2$	204 203	7; 67 35	8, 12 8
11	$O_2N-CH=CH-$ (бензольное кольцо) $-CH=CH-NO_2$	NaOH NaOH KOH	— 231—232 230	82 67 —	5 7 4
12	$O_2N-CH=CH$, $CH=CH-NO_2$, OCH_3 (бензольное кольцо)	KOH	133	80	10
13	$O_2N-C(CH_3)=CH$, $CH=C(CH_3)-NO_2$ (мета-положение в бензольном кольце)	$C_5H_{11}NH_2$	108—109	67	6
14	$O_2N-C(CH_3)=CH-$ (бензольное кольцо) $-CH=C(CH_3)-NO_2$	$(C_2H_5)_3N$ $C_4H_9NH_2$ $(CH_2NH_2)_2$	119—120 — 122—123	— 31 47	5 6 7
15	$O_2N-C(C_6H_5)=CH-$ (бензольное кольцо) $-CH=C(C_6H_5)-NO_2$	$C_5H_{11}NH_2$ $(CH_2NH_2)_2$	228—229 229	43 46	5 7
16	$O_2N-C(C_6H_4Br\ (n))=CH-$ (бензольное кольцо) $-CH=C(C_6H_4Br\ (n))-NO_2$	$C_5H_{11}NH_2$	222—223	—	5
17	$O_2N-CH=CH-$ (бензольное кольцо) с двумя группами $CH=CH-NO_2$	NaOH	280 (разл.)	99	14

18	$CH_2=CH-C(NO_2)=CH_2$	Na_2CO_3	116—118	50	16
19	$CH_2=CH-C(NO_2)=CHCH_3$	CH_3COONa	63—65/113	54	15
20	$CH_2=C(CH_3)-C(NO_2)=CH_2$	CH_3COONa	54—57/14	24	15
21	$O_2N-CH=CH-CH=CH-NO_2$	$KHCO_3$	т. пл. 146,5—147	91	18
22	$\left[(O_2N)(NC)C \cdots C \cdots C(\cdots NO_2) \cdots C \cdots C(NOO)(CN)\right]^{\ominus} Na^{\oplus}$	Пиперидин	т. пл. 200	18	20
23	$\left[(C_2H_5OOC)(NC)C \cdots C \cdots C(\cdots NOO) \cdots C \cdots C(COOC_2H_5)(CN)\right]^{\ominus} Na^{\oplus}$	Пиперидин	т. пл. 241—242	93	20
24	$\left[(NC)_2C \cdots C \cdots C(\cdots NOO) \cdots C \cdots C(CN)_2\right]^{\ominus} Na^{\oplus}$	Пиперидин	т. пл. 250	—	20
25	$(NC)_2CH-CH=C(NO_2)-CH=C(CN)_2$	—	200 (разл.)	88	20
26	$C_4H_3O-(CH=CH)_3NO_2$ (фурил)	NaOH	т. пл. 117,5—118,5	75	21

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. С. Липина, В. В. Перекалин, Я. С. Бобович, ЖОХ, **34**, 3635 (1964).
2. Пат. США 245685, 1948; С. А., **43**, 3438 (1949).
3. A. Dornow, Lieb. Ann., **588**, 40 (1954); **602**, 14 (1957).
4. J. Thiele, Ber., **32**, 1293 (1899).
5. D. Worrall, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3253 (1940).
6. O. Schales, H. Grafe, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4486 (1952).
7. В. В. Перекалин, О. М. Лернер, ЖОХ, **28**, 1815 (1958).
8. Д. Уорролл, Синтезы органических препаратов, т. I, ИЛ, 1949, стр. 308.
9. P. Ruggli, O. Schetty, Helv. Chim. Acta, **23**, 718 (1940).
10. B. Reichert, H. Macquart, Pharmazie, **5**, 10 (1950).
11. О. М. Лернер, Автореф. канд. дисс., ЛГПИ им. А. И. Герцена, 1958.
12. В. В. Перекалин, О. М. Лернер, ЖПХ, **32**, 939 (1959).
13. J. Thiele, E. Weitz, Ann., **377**, 1 (1910).
14. W. Rick, F. Konigstein, Chem. Ber., **92**, 2532 (1959).
15. G. Buckley, J. Charlish, J. Chem. Soc., **1947**, 1472.
16. П. Д. Николинский, Т. Спасов, Годишник Хим.-технол. ин-та, кн. II, 1956, стр. 95.
17. С. С. Новиков и др., Изв. АН СССР, ОХН **1961**, 695.
18. С. С. Новиков, И. С. Корсакова, К. К. Бабиевский, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 944.
19. P. E. Fauta, R. A. Stein, Chem. Rev., **60**, 261 (1960).
20. С. М. Квитко, В. В. Перекалин, ЖОХ, **32**, 3298 (1962).
21. В. П. Алания, Н. А. Соколов, ЖОрХ, **1**, 2245 (1965).

Глава V

ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ И ДЕГАЛОГЕНИРОВАНИЕ β-НИТРОГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ

1. Синтез алкилнитроалкенов

Интересный способ синтеза нитроалкенов отщеплением галогеноводородов от β-нитрогалогенопроизводных был впервые осуществлен М. Голдом[1] еще в 1946 г. Однако этот способ обратил на себя внимание лишь в последнее время в связи с успешным изучением реакции присоединения хлористого нитрила к алкенам:

$$R{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{NO_2Cl} R{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H}{-}CH_2{-}NO_2 \xrightarrow[-HCl]{} R{-}CH{=}CH{-}NO_2$$

R — H, алкил, COOH, $COOCH_3$, CN.

При пропускании хлористого нитрила (легко получающегося при взаимодействии хлорсульфоновой и высококонцентрированной азотной кислот) через алкены или их растворы в неполярных растворителях при температуре около 0° С в качестве главных продуктов реакции образуются 1-нитро-2-хлоралканы с выходами от 25 до 75%.

Нитрогруппа в случае однозамещенных производных этилена присоединяется к крайнему углероду двойной связи независимо от природы замещающего остатка [2–8] (например, в пропене и метилакрилате), что дало возможность авторам предложить радикальный механизм реакции присоединения хлористого нитрила.

Нитродихлоралканы могут быть синтезированы в результате взаимодействия галогеналкенов (например, хлористого аллила) с хлористым нитрозилом и последующего окисления первоначально образующихся нитрозохлорпроизводных. [9, 42]

Дегидрогалогенирование 1,2-нитрогалогенопроизводных осуществляется путем их пиролиза или при действии веществ основного характера.

Пиролиз нитрогалогеналканов удобно проводить в газовой фазе; присутствие катализаторов — нейтральных минеральных солей: хлорида, сульфата, карбоната или фосфата кальция, сульфата алюминия — в ряде случаев снижает температуру процесса и увеличивает выход. [1]

Каталитический пиролиз исследован преимущественно на примере простейших нитрогалогеналканов: 1-нитро-2-хлорэтана и 1-нитро-2-хлорпропана. Выполнение реакции в лабораторных или промышленных условиях не представляет трудностей: исходный продукт при оптимальной температуре с определенной скоростью (0,4 *моль/ч*) пропускается через трубку с катализатором, и полученный конденсат разгоняется.

Следует отметить, что выходы нитроалкенов, получаемых в результате пиролиза нитрогалогеносоединений, значительно ниже, чем при пиролизе ацильных производных 1,2-нитроспиртов (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительный выход алкилнитроалкенов в зависимости от природы нитроалкана

Исходное вещество	Катализатор	Температура, °C	Полученное вещество	Выход, вес. %
$CH_3COOCH_2—CH_2—NO_2$	$Al_2(SO_4)_3$	240	$CH_2=CH—NO_2$	64
$CH_3COOCH_2—CH(CH_3)—NO_2$	$Ca_3(PO_4)_2 + Mg_3(PO_4)_2$	285	$CH_2=C(CH_3)—NO_2$	51
$ClCH_2—CH_2—NO_2$	$CaCO_3$	270	$CH_2=CH—NO_2$	15,8
		300		20,2
		385		27,0
		400		30,0
		450		7,0
$ClCH_2—CH(CH_3)—NO_2$	Силикагель	325	$CH_2=C(CH_3)—NO_2$	51

Термическое дегидрогалогенирование может быть использовано для синтеза производных нитроалкенов. 3-Нитроакриловая кислота была получена при перегонке в вакууме (0,7 *мм рт. ст.*) 3-нитро-2-хлорпропионовой кислоты (выход 65—70%).[5]

Элементы галогеноводородов отщепляются также при действии на нитрогалогеналканы небольшого избытка органических веществ основного характера (ацетата натрия, диметиланилина, пиридина,[5,10] триэтиламина[11] и др.). Нитроалкены при этом получаются с более высоким выходом, чем при термическом дегидрогалогенировании. Наилучшие результаты достигаются в случае ацетата натрия; его замена диметиланилином снижает выход, применение пиридина осложняет выделение нитроалкенов перегонкой в вакууме, либо кристаллизацией (табл. 2).

Таблица 2

Выход производных алкилнитроалкенов в зависимости от природы катализатора

Исходное вещество	Катализатор	Температура, °C	Полученное вещество	Выход, вес. %
$CH_3OOCCHCl—CH_2—NO_2$	CH_3COONa (в сухом эфире)	5	$CH_3OOCCH{=}CH—NO_2$	92
	$C_6H_5N(CH_3)_2$	25		65
	C_5H_5N	25		—
$HOOCCHCl—CH_2—NO_2$	CH_3COONa (в сухом эфире)	36	$HOOCCH{=}CH—NO_2$	98
$NCCHCl—CH_2—NO_2$	CH_3COONa (в сухом эфире)	0	$NCCH{=}CH—NO_2$	93
$CH_3CH_2CH_2CH(NO_2)—CCl_3$	$(C_2H_5)_3N$ (в бензоле)	60	$CH_3CH_2CH_2C(NO_2){=}CCl_2$	80

Обработка избытком оснований применяется при синтезе нитроалкенов из 1,2-нитроиодалканов,[10] которые образуются с 60—90% выходами при действии тетраокисью азота на алкены в присутствии эквимолекулярного количества иода, по-видимому, в результате радикальной реакции:

$$>C{=}C< \xrightarrow{N_2O_4} \left[-\overset{|}{\underset{\bullet}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-NO_2 \right] \xrightarrow{I_2} I-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-NO_2 \xrightarrow{-HI} >C{=}\underset{|}{C}-NO_2$$

Таким путем синтезирован метиловый эфир 3-нитроакриловой кислоты (выход 56%) и ω-нитрокамфен (выход 80%).

Преимущество этого синтеза по сравнению с дегидрохлорированием нитрохлоралканов заключается в отсутствие необходимо-

сти синтеза хлористого нитрила. Однако малая разработанность этого способа не позволяет сделать окончательного суждения о его сравнительной ценности.

2. Синтез арилнитроалкенов

Пока не разработан удобный метод синтеза 2-нитро-1-галоген-1-арилалкенов, который позволил бы использовать их в качестве исходных продуктов для получения арилнитроалкенов.

Реакция с хлористым нитрилом изучена только для стирола,[8] при этом главным продуктом является дихлоропроизводное; образующийся в количестве 20% 2-нитро-1-хлор-1-фенилэтан не выделяется в чистом виде, так как при перегонке он превращается в β-нитростирол. Взаимодействие хлористого нитрозила со стиролом также недостаточно исследовано. Как и в алифатическом ряду, первоначально образующиеся нитрозохлорпроизводные окисляются до нитросоединений, выделенных лишь для α-хлорстирола и 1,1-дифенилпропена-1.[12] При этом стирол наряду с дихлоропроизводным образует одновременно продукт дегидрохлорирования — β-нитростирол.

2-(*n*-толил)-пропен-1, реагируя с хлористым нитрозилом, образовал смесь, содержавшую небольшое количество 1-нитро-2-(*n*-толил)-пропена-1.[42]

Дегидрогалогенирование жирноароматических соединений обычно используется для синтеза β-нитро-β-галогенопроизводных стирола. Исходными продуктами для этого синтеза служат дигалогенонитросоединения, легко получаемые галогенированием производных β-нитростирола. Как и в алифатическом ряду, дегидрогалогенирование может быть осуществлено путем пиролиза, однако с лучшими выходами процесс протекает в присутствии основных катализаторов.

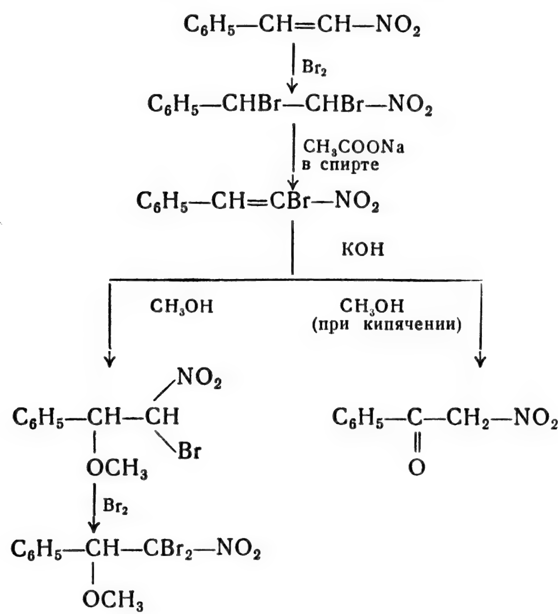
Впервые β-бром-β-нитростирол и β-хлор-β-нитростирол были получены в 1884 г. Б. Прибсом[13] при обработке соответствующих нитродигалогенидов на холоду 10% раствором гидроокиси натрия. Исходя из растворимости первичных и вторичных нитросоединений в щелочи, автор ошибочно приписал полученным продуктам строение α, β-нитрогалогеналкенов.

Позднее И. Тиле[14] показал, что отщепление галогена происходит от углеродного атома, связанного с бензольным кольцом. α-Бром-β-нитростирол при взаимодействии со спиртовой щелочью не подвергается дегидрогалогенированию даже в жестких условиях, а при бромировании дает продукт, не растворимый в щелочах.

Вторым доводом в пользу предложенного И. Тиле строения α-бром-β-нитростирола было превращение его в нитроацетофенон при кипячении со спиртовым раствором гидроокиси калия. Эта реакция одновременно является удобным методом синтеза разнообразных замещенных производных нитроацетофенона (см. схему на стр. 144).

Окончательно строение α-бром-β-нитростирола было установлено Д. Уорролом,[15] который показал, что в результате действия на него аминов главным продуктом реакции разложения является CH_2BrNO_2.

Дегидрогалогенированием дигалогенидов β-нитростирола при действии спиртовых растворов ацетатов натрия или калия получен с хорошими выходами ряд производных β-галогено-β-нитростирола:[15–21]



В качестве эффективного катализатора был использован раствор пиридина в циклогексане; при этом выход β-бром-β-нитростирола составляет 93%.[22]

Нитробутадиены и нитровинилацетилены получаются дегидрогалогенированием продуктов присоединения иода и четырехокиси азота к бутадиену, винилацетилену и его гомологам.[43] Например, 1-нитробутен-1-ин-3 синтезирован по схеме:

$$HC{\equiv}C-CH{=}CH_2 \xrightarrow{N_2O_4 + I_2} [HC{\equiv}C-\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{C}H}-CH_2-NO_2] \xrightarrow{-HI} HC{\equiv}C-CH{=}CH-NO_2$$

Из 1,4-динитробутена-2 (I) был синтезирован простейший динитродиалкен — 1,4-динитробутадиен-1,3 (V).[23]

Для подтверждения строения 1,4-динитробутен-2[24–29] был превращен кислотным гидролизом в фумаровую кислоту (II) и восстановлен оловом и соляной кислотой до 1,4-диаминобутена-2 (III), а не 1,4-диаминобутана, как это отмечалось в литературе.[27]

В присутствии следов иода 1,4-динитробутен-2 присоединял хлор и превращался в 2,3-дихлор-1,4-динитробутан (IV), весьма

нестойкий к щелочам и органическим основаниям:

$$O_2N{-}CH_2CH{=}CHCH_2{-}NO_2 \quad \text{(I)}$$

I — HCl → $HOOCH{=}CHCOOH$ (II)

I — Sn + HCl → $H_2N{-}CH_2CH{=}CHCH_2{-}NH_2$ (III)

I — Cl_2 → $O_2N{-}CH_2CH(Cl){-}CH(Cl)CH_2{-}NO_2$ (IV)

IV — $(CH_3COO)_2Pb$ → $O_2N{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NO_2$ (V)

При действии на 2,3-дихлор-1,4-динитробутан (IV) ацетатом свинца в ледяной уксусной кислоте отщепляются элементы хлористого водорода и образуется 1,4-динитробутадиен-1,3 (V). Этот синтез, по-видимому, является первым примером использования ацетата свинца с целью превращения 1,2-галогенонитроалканов в непредельные нитросоединения.

1,4-Динитробутадиен-1,3 (V) оказался весьма устойчивым соединением: не вступал в реакцию диенового синтеза, не реагировал подобно мононитроалкенам с соединениями, содержащими активные атомы водорода в метиленовых группах, медленно бромировался, образуя дибромид.

Реакция дегидрогалогенирования в ряду арилдинитродиенов находит пока применение лишь для синтеза их дигалогенопроизводных исходя из соединений, содержащих нитровинильные группы. Так, например, 1,3-*бис*-(β-бромнитро-β-винил)-бензол легко получается при галогенировании (бромировании) 1,3-*бис*-(β-нитровинил)-бензола и последующем дегидрогалогенировании тетрабромпроизводного:[29]

$$1,3\text{-}(O_2N{-}CH{=}CH)_2C_6H_4 \xrightarrow{2Br_2} 1,3\text{-}(O_2N{-}CHBr{-}CHBr)_2C_6H_4 \xrightarrow{-2HBr} 1,3\text{-}(O_2N{-}CBr{=}CH)_2C_6H_4$$

1, 4-Динитро-1, 4-дибромбутадиен-1, 3 [38] образуется дегидробромированием 1, 4-динитро-1, 2, 3, 4-тетрабромбутана, которое легко протекает при кратковременном нагревании (перекристаллизация из этанола):

$$O_2N{-}\underset{Br}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{Br}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{Br}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{Br}{\underset{|}{CH}}{-}NO_2 \xrightarrow[-2HBr]{} O_2N{-}\underset{Br}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH{=}\underset{Br}{\underset{|}{C}}{-}NO_2$$

3. Синтез алкил(арил)нитроалкинов

Дегидрогалогенирование 1-нитро-1-галогеналкенов или нитрогалогенарилалкенов под влиянием аминов является пока единственной реакцией, приводящей в некоторых случаях к синтезу неустойчивых и малоисследованных сопряженных нитросоединений ацетиленового ряда: [30, 31]

$$R{-}CH{=}\underset{Br}{\underset{|}{C}}{-}NO_2 \xrightarrow{R'R''NH} R{-}\underset{NR'R''}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{Br}{\underset{|}{CH}}{-}NO_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R{-}C{\equiv}C{-}NO_2 + \left[R'R''NH_2\right]^{\oplus} Br^{\ominus}$$

R — C_2H_5, C_3H_7, C_6H_5; R′, R″ — H, алкил, арил.

1-Нитро-1-бромалкены благодаря наличию двух заместителей с сильно выраженным электрофильным характером образуют нестойкие продукты присоединения с аминами. Взаимодействие осуществляется при сильном охлаждении в сухом эфире; образующиеся аминопроизводные при комнатной температуре или при нагревании отщепляют бромистоводородную соль амина, превращаясь в нитроалкины.

С возрастанием основности аминов (метиламин, диэтиламин) продукты присоединения не удается изолировать — реакция сразу приводит к нитроалкинам.

Более устойчивые продукты присоединения аминов к β-нитро-β-бромстиролу также легко могут быть превращены в фенилнитроацетилен.

2-Нитро-1(4 [1]-нитрофенил)-ацетилен [36] с небольшим выходом был выделен при нитровании β-нитростирола тетраокисью азота; [37] реакция протекала через стадию образования β, β-динитростирола:

$$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}NO_2 \xrightarrow{N_2O_4} \left[C_6H_5{-}CH{=}C(NO_2)_2 \xrightarrow{N_2O_4}\right.$$

$$\longrightarrow \left. O_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}C(NO_2)_2\right] \longrightarrow O_2N{-}C_6H_4{-}C{\equiv}C{-}NO_2$$

Малая доступность β, β-динитроалкенов пока не открывает перед этим способом широких возможностей.

Химия нитроацетиленов является весьма перспективной и наименее разработанной областью непредельных нитросоединений.

4. Синтез алкил(арил)динитроалкенов конденсационным дегидрогалогенированием и дегалогенированием

α-Нитро-α-галогеносоединения при обработке примерно эквимолекулярным количеством 10% раствора щелочи в результате дегидрогалогенирования и конденсации превращаются в 1,2-динитроалкены,[32] которые могут быть также получены нитрованием производных ацетилена тетраокисью азота:

$$2R{-}CH(Гал)(NO_2) \xrightarrow{NaOH} R{-}C(NO_2){=}C(NO_2){-}R$$

R — алкил.

Так, например, 1-нитро-1-хлорэтан образует 2,3-динитробутен-2, а 1-нитро-1-хлорпропан — 3,4-динитрогексен-3. Возможная схема реакции:

$$2CH_3{-}CH(NO_2){-}Cl \xrightarrow{NaOH} \left[CH_3{-}C(Cl){=}N(\rightarrow O){-}ONa \longrightarrow CH_3{-}C(=N(\rightarrow O)ONa){-}C(Cl)(NO_2){-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}C(H)(O_2N){-}C(Cl)(NO_2){-}CH_3 \right] \xrightarrow{-HCl} CH_3{-}C(O_2N){=}C(NO_2){-}CH_3$$

В литературе[33] описан способ получения β-нитростирола из 2-нитро-1,2-дибром-1-фенилэтана при обработке цианидом калия (2,2 *моль* на 1 *моль* продукта), во влажном хлороформе или ацетоне в присутствии гидрохинона (в качестве ингибитора). В результате трехчасового кипячения отмечалось образование β-нитростирола без указания выхода. Реакция протекала по следующей схеме:

$$C_6H_5CHBr{-}CHBr{-}NO_2 \xrightarrow[-KBr,\ -(CN)_2]{2KCN} C_6H_5CH{=}CH{-}NO_2$$

На 1,2-дибромэтилбензол цианид калия действует как щелочной реагент, отщепляя бромистый водород.

Частным случаем синтеза нитрогалогеналкенов является гидролитическое расщепление нитро-α-гексабромвалериановой кислоты, приводящие к 1,3-динитро-1,2,3-трибромпропену:[40, 41]

$$(O_2N)(Br)C(Br){-}CBr(CBr_2NO_2){-}C(NO_2)(Br){-}COOH \xrightarrow{-CBr_2NO_2,\ -CO_2} (O_2N)(Br)C{=}C(Br){-}CH(NO_2)(Br)$$

Таблица 3

Нитроалкил (арил) алкены, нитрогалогеналкил (арил) алкены и их производные

$$R(\text{Гал})CH{-}CH(R')NO_2 \longrightarrow RCH{=}C(R')NO_2$$

$$R(\text{Гал})CH{-}CH(\text{Гал})NO_2 \longrightarrow RCH{=}C(\text{Гал})NO_2$$

№ п.п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Катализатор	Температура плавления, °С	Выход, вес. %	Литература
1	$CH_2{=}CH{-}NO_2$	$CH_2ClCH_2{-}NO_2$	Пиролиз	—	30	1
2	$CH_2{=}C(CH_3){-}NO_2$	$CH_2ClCH(CH_3){-}NO_2$	Пиролиз	—	51	1
3	$(CH_3)_3CC(CH_3){=}CH{-}NO_2$	$(CH_3)_3CCCl(CH_3)CH_2{-}NO_2$	KOH	т. кип. 94/25	—	42
4	бициклическое соединение (мостик CH_2) с группами ${=}CH{-}NO_2$ и $C(CH_3)_2$	бициклическое соединение (мостик CH_2) с группами I, $CH_2{-}NO_2$ и $C(CH_3)_2$	NaOH (5% раствор)	63—64	81	10
5	$C_6H_5CH{=}CH{-}NO_2$	$C_6H_5CHClCH_2{-}NO_2$	Перегонка	57	~20	8
6	$C_6H_5CH{=}C(C_6H_5){-}NO_2$	$C_6H_5CHICH(C_6H_5){-}NO_2$	C_5H_5N	73—74	86	10

7	$CH_3(CH_2)_2C(NO_2)=CCl_2$	$CH_3(CH_2)_2CH(NO_2)CCl_3$	$(C_2H_5)_3N$	т. кип. 67,5—69,5/8	80	11
8	$Cl_2C=CH-NO_2$	$Cl_3CCH_2-NO_2$	Перегонка	т. кип. 58,5/12	25	9
9	$NCCH=CH-NO_2$	$NCCHClCH_2-NO_2$	CH_3COONa	т. кип. 53—54/33	93	5
10	$HOOCCH=CH-NO_2$	$HOOCCHClCH_2-NO_2$	Перегонка	136	67	5
			CH_3COONa	—	98	5
11	$H_3COOCCH=CH-NO_2$	$H_3COOCCHClCH_2-NO_2$	CH_3COONa	37—38	92	5
		$H_3COOCCHICH_2-NO_2$	CH_3COONa	—	56	10
12	$C_6H_5CH=CCl-NO_2$	$C_6H_5CHClCHCl-NO_2$	NaOH (10%)	48—49	—	13
13	$C_6H_5CH=CBr-NO_2$	$C_6H_5CHBrCHBr-NO_2$	NaOH (10%)	67—68	—	13
			C_5H_5N	67—68	92,7	22
			CH_3COONa	67—68	—	14
14	$H_3C-C_6H_4-CH=CCl-NO_2$	$H_3C-C_6H_4-CHClCHCl-NO_2$	CH_3COOK	78—78,5	—	20
15	$H_3C-C_6H_4-CH=CBr-NO_2$	$H_3C-C_6H_4-CHBrCHBr-NO_2$	CH_3COOK	67—67,5	—	20
16	$H_3C-C_6H_4-C(CH_3)=CH-NO_2$	$H_3C-C_6H_4-CCl(CH_3)CH_2-NO_2$	KOH	т. кип. 115—120/2	—	42
17	$2\text{-}F-C_6H_4-CH=CBr-NO_2$	$2\text{-}F-C_6H_4-CHBrCHBr-NO_2$	CH_3COOK	89—90	—	20
18	$2\text{-}Cl-C_6H_4-CH=CBr-NO_2$	$2\text{-}Cl-C_6H_4-CHBrCHBr-NO_2$	CH_3COOK	60—61	—	20
19	$2\text{-}OCH_3-C_6H_4-CH=CBr-NO_2$	$2\text{-}OCH_3-C_6H_4-CHBrCHBr-NO_2$	CH_3COOK	70—71	—	18

Продолжение

№ п.п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Катализатор	Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
20	$H_3CO—C_6H_4—CH{=}CBr—NO_2$	$H_3CO—C_6H_4—CHBrCHBr—NO_2$	CH_3COOK CH_3COOK	67,5—68 68	— —	17 18
21	$H_3CO—C_6H_3(OCH_3)—CH{=}CBr—NO_2$	$H_3CO—C_6H_3(OCH_3)—CHBrCHBr—NO_2$	CH_3COOK	139	—	18
22	$H_2C(O)_2C_6H_3—CH{=}CBr—NO_2$	$H_2C(O)_2C_6H_3—CHBrCHBr—NO_2$	CH_3COOK CH_3COONa CH_3COOK	98—99 101—102 99	82 — —	19 17 18
23	$(H_3CO)_2(H_3CO)C_6H_2—CH{=}CBr—NO_2$	$(H_3CO)_2(H_3CO)C_6H_2—CHBrCHBr—NO_2$	CH_3COOK	83	—	18
24	$H_3CO—C_6H_2(OCH_3)(Br)—CH{=}CBr—NO_2$	$H_3CO—C_6H_2(OCH_3)(Br)—CHBrCHBr—NO_2$	CH_3COOK	157—158	—	18
25	$O_2N—C_6H_4—CH{=}CCl—NO_2$	$O_2N—C_6H_4—CHClCHCl—NO_2$	NaOH (25%)	150—153	—	21
26	$O_2N—C_6H_4—CH{=}CBr—NO_2$	$O_2N—C_6H_4—CHBrCHBr—NO_2$	CH_3COOK	114—115	—	16
27	$O_2N—C_6H_4—CH{=}CBr—NO_2$	$O_2N—C_6H_4—CHBrCHBr—NO_2$	CH_3COONa	135	~100	14
28	$O_2N—C_6H_3(Cl)—CH{=}CBr—NO_2$	$O_2N—C_6H_3(Cl)—CHBrCHBr—NO_2$	CH_3COOK	132—133	50	20

29	$C_6H_3(Br)(NO_2)$—CH=CCl—NO_2	$C_6H_3(Br)(NO_2)$—CHClCHCl—NO_2	CH_3COOK	140—141	—	20
30	$C_6H_4(NO_2)$—CH=CBr—NO_2	$C_6H_4(NO_2)$—CHBrCHBr—NO_2	CH_3COOK	136—137	—	20
31	O_2N—CBr=CBr—NO_2	$(O_2N)_2$ CBrCBr_2—NO_2	Перегонка	45	—	34
32	$(C_6H_5)_2$ C=CBr—NO_2	$(C_6H_5)_2$ CBrCHBr—NO_2	—	91	43	39
33	$C_{10}H_7$—CH=CBr—NO_2	$C_{10}H_7$—CHBrCHBr—NO_2	CH_3COOK	125—126	—	44
34	CH_2=CH—CH=CH—NO_2	I—CH_2—CH=CHCH_2—NO_2	$(CH_3COO)_2$ Pb	т. кип. 56—57/10	—	43
35	HC≡C—CH=CH—NO_2	[HC≡C—CH(I)—CH_2—NO_2]	—	—	—	43
36	CH_3C≡C—CH=CH—NO_2	[CH_3C≡C—CH(I)—CH_2—NO_2]	—	т. кип. 42—43/2	—	43
37	CH_3CH_2C≡C—CH=CH—NO_2	[CH_3CH_2C≡C—CH(I)—CH_2—NO_2]	—	т. кип. 48—49/2	—	43
38	O_2N—CH=CH—CH=CH—NO_2	O_2N—CH_2CHCl—CHClCH_2—NO_2	—	147—148	40	23
39	O_2N—CBr=CH—CH=CBr—NO_2	O_2N—CHBr—CHBr—CHBr—CHBr—NO_2	—	125—126	17	38
40	O_2N—CBr=CH—C_6H_4—CH=CBr—NO_2	O_2N—CHBr—BrHC—C_6H_4—CHBr—CHBr—NO_2	CH_3COOK	153	68	29
41	O_2N—BrC=CH—C_6H_4—CH=CBr—NO_2	O_2N—BrHCBrHC—C_6H_4—CHBrCHBr—NO_2	CH_3COOK	169—170	—	35

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Gold, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2545 (1946); Пат. США 2414595, 1947; C. A., **41**, 4166 (1947); Англ. пат. 593109, 1947; C. A., **44**, 653 (1950).
2. H. Brintzinger, K. Pfannstiel, Z. anorg. Chem., **255**, 325 (1947).
3. H. Petri, Z. anorg. Chem., **257**, 180 (1948).
4. C. Himel, Пат. США 2511915, 1950.
5. H. Schechter, F. Conrad, A. Daulton, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3052 (1952).
6. C. Price, C. Sears, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3275 (1953).
7. J. Ville, G. Dupont, Bull. Soc. chim. France, **1956**, 804.
8. D. Coddard, J. Chem. Soc., **1958**, 1955.
9. А. Я. Якубович, А. Л. Лемке, ЖОХ, **19**, 649 (1949).
10. T. Stevens, W. Emmons, J. Am. Chem. Soc., **80**, 338 (1958).
11. Л. Н. Захаркин, Изв. АН СССР. ОХН, **9**, 1064 (1957).
12. R. Perrot, Compt. rend., **202**, 494 (1936).
13. B. Priebs, Lieb. Ann., **225**, 329 (1884).
14. J. Thiele, Lieb. Ann., **325**, 3 (1902).
15. D. Worrall, J. Am. Chem. Soc., **43**, 920 (1921).
16. J. Baker, J. Chem. Soc., **1931**, 2421.
17. K. Rosenmund, W. Kuhnhem, Ber., **56**, 1262 (1923).
18. B. Reichert, W. Koch, Ber., **68**, 445 (1935).
19. P. Neber, Lieb. Ann., 526, **277** (1936).
20. D. Worrall, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2841, 2845 (1938); **61**, 2969 (1939); **62**, 493, 2449 (1940).
21. P. Pfeiffer, Ber., **47**, 1755 (1914).
22. W. Parham, J. Blasdall, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4664 (1951).
23. В. В. Перекалин, О. М. Лернер, ДАН СССР, **129**, 1303 (1959).
24. R. Franklin, F. Wilkins, Пат. США 2314615, 1943; C. A., **37**, 5188 (1943).
25. R. Frankein, F. Wilkins, Англ. пат. 532089, 1941; C. A., **36**, 1077 (1942).
26. C. Porter, B. Wood, J. Inst. Petrol., **38**, 8077 (1952).
27. H. Schlubask, W. Pott, Lieb. Ann., **595**, 59 (1955).
28. В. В. Перекалин, О. М. Лернер, Авт. свид. № 117581, 1959.
29. P. Ruggli, Helv. Chim. Acta, **23**, 718 (1940).
30. J. Loevenich, J. Koch, U. Pucknat, Ber., **63**, 636 (1930).
31. J. Loevenich, H. Gerber, Ber., **63**, 1707 (1930).
32. E. Nygaard, T. Noland, Пат. США 2396282, 1946; C. A., **40**, 3126 (1946); Org. Sint., **37**, 33 (1957).
33. H. Brintzinger, A. Scholz, Ber., **83**, 141 (1950).
34. R. Scholl, M. Brenneisen, Ber., **31**, 642 (1898).
35. D. E. Worrall, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3253 (1940).
36. H. Willand, Lieb. Ann., **328**, 216 (1903).
37. С. С. Новиков, В. М. Беликов, В. Ф. Демьяненко, Л. Г. Лапшина, Изв. АН СССР. ОХН, **1960**, 1295.
38. Э. С. Липина, В. В. Перекалин, ЖОХ, **34**, 3644 (1964).
39. C. F. H. Allen, C. V. Wilson, J. Org. Chem., **5**, 146 (1940).
40. M. Merz, K. Zetter, Ber., **12**, 2046 (1879).
41. H. Wieland, H. Jung, Lieb. Ann., **445**, 82 (1925).
42. К. А. Оглоблин, В. Н. Калихевич, А. А. Потехин, В. П. Семенов, ЖОХ, **34**, 170 (1964).
43. А. А. Петров, К. Б. Ралль, А. И. Вильдавская, ЖОХ, **34**, 3513 (1964).
44. D. E. Worrall, A. Tatilbaum, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1739 (1942).

Глава VI

ДЕНИТРАЦИЯ ПРОДУКТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ТЕТРАОКИСИ АЗОТА К АЛКИЛ(АРИЛ)АЛКЕНАМ И ДИЕНАМ

Нитрование алкенов окислами азота, и в частности тетраокисью азота, является широко развивающейся практически важной областью химии нитросоединений.

В этой главе будут рассмотрены лишь продукты присоединения тетраокиси азота к непредельным соединениям, которые реакцией денитрации могут превращаться в нитроалкены и нитроарилалкены.

Всестороннее описание методов нитрования непредельных соединений окислами азота и исчерпывающая характеристика получающихся при этом продуктов (особенно в плане их промышленного использования) не является предметом данного изложения.

Действие окислов азота на непредельные соединения было исследовано еще в 1864 г. А. Семеновым.[1]

Позднее Н. Я. Демьянов показал, что при взаимодействии этилена с тетраокисью азота образуется с небольшим выходом 1,2-динитроэтан.[2]

Весьма плодотворными в этой области были работы Г. Виланда, установившего, что тетраокись азота присоединяется к этиленовой связи аналогично галогенам, образуя наряду с другими продуктами α, β-динитросоединения. Последние при действии щелочи легко отщепляют элементы азотистой кислоты, превращаясь в нитроалкены.[3]

Детальное исследование реакции тетраокиси азота с непредельными соединениями показало, что первичными продуктами присоединения являются 1,2-динитроалканы и 1,2-динитронитриты. Последние затем частично окисляются в нитронитраты или гидролизуются в 1,2-нитроспирты. Так, например, взаимодействие этилена с тетраокисью азота протекает по схеме:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{N_2O_4} \begin{cases} CH_2(NO_2){-}CH_2(ONO) \\ CH_2(NO_2){-}CH_2(NO_2) \end{cases}$$

$$CH_2(NO_2){-}CH_2(ONO_2) \xleftarrow{N_2O_4} CH_2(NO_2){-}CH_2(ONO) \xrightarrow{H_2O} CH_2(NO_2){-}CH_2(OH)$$

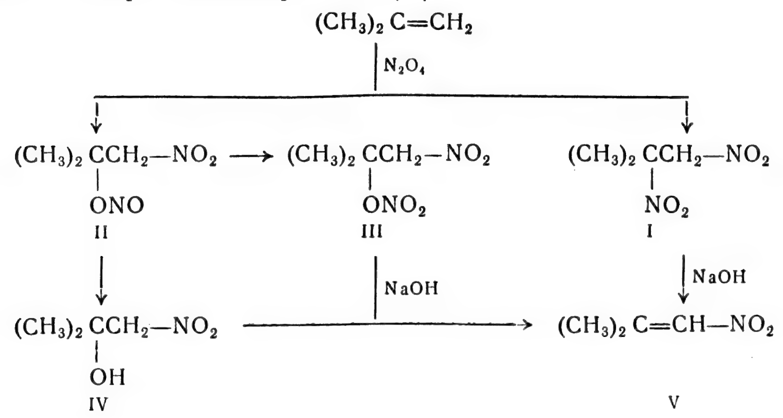
Динитроалканы и нитроспирты могут быть получены присоединением тетраокиси азота к алкенам, диенам и циклоалкенам[5, 6] под давлением в инертных растворителях.

Образовавшийся наряду с 1,2-динитроэтаном нитроэтилнитрат может быть превращен в нитроэтилен различными способами: 1) обработкой парами этанола в запаянной трубке из стекла

«Пирекс»; 2) взаимодействием с гидрокарбонатом, карбонатом натрия или щелочами.[7]

Реакция взаимодействия пропена, 2-метилпропена, бутена-1, бутена-2 и циклогексена с тетраокисью азота была исследована М. Леви и Х. Скейфом,[4] установившими, что в отсутствие растворителя продукты присоединения не образуются. Однако в присутствии кислорода реакция протекает по схеме, аналогичной нитрованию этилена. С несимметричными непредельными соединениями тетраокись азота реагирует так, что нитрогруппа всегда связывается с более гидрогенизированным, а нитритная — с менее гидрогенизированным атомом углерода. Нитрование пропена приводит к 1,2-динитропропану, 1-нитро-2-пропилнитриту и 1-нитропропанолу-2. Синтез 1-нитропропена-1 осуществляется денитрацией 1,2-динитропропана гидрокарбонатом аммония в метаноле.

Реакция 2-метилпропена с тетраокисью азота в эфире и диоксане при 10° С завершалась образованием в качестве главного продукта 1,2-динитро-2-метилпропана (I), наряду с небольшим количеством 1-нитро-2-нитрито-2-метилпропана (II), который частично окислялся в нитрат (III); был выделен также 1-нитро-2-метилпропанол-2 (IV). Продукты нитрования (I—IV) были превращены в 1-нитро-2-метилпропен-1 (V):



Продуктами присоединения тетраокиси азота к бутену-1 в эфире при 0° С являются 1,2-динитробутан и частично 1-нитробутанол-2. При дезацилировании ацетата 1-нитробутанола-2 карбонатом калия получается 1-нитробутен-1 (выход 62%).

Взаимодействие бутена-2 тетраокисью азота приводит к образованию наряду с другими продуктами 2-нитробутанола-3, который превращается в 2-нитробутен-2 (выход 89%).[4]

Нитрование тетраокисью азота 2,2,4-триметилпентена-4 в эфире при —5° С завершается образованием 4,5-динитро-2,2,4-триметилпентана (выход 53%) и 5-нитро-2,2,4-триметилпентанола-4 (выход 31%). Первый при действии аммиака в эфире образует 5-нитро-2,2,4-триметилпентен-4 (выход 80%).[9]

Нитрование октадецена-1 тетраокисью азота в безводном эфире, насыщенном кислородом, дает преимущественно динитроалканы и нитроспирты, превращаемые в нитроалкены.[25]

Циклогексен с тетраокисью азота дает ряд продуктов: 1,2-динитроциклогексан, 2-нитроциклогексанол-1 и 2-нитро-1-нитратоциклогексан (выходы соответственно 42, 25 и 18%).[10]

Тетраокись азота и циклогексен при 300° С и давлении 100 *ат* в присутствии растворителей образуют смесь 1,2-динитроциклогексана и 2-нитро-1-нитратоциклогексана.[11] Эти соединения могут быть использованы как в качестве добавок к жидким углеводородным дизельным топливам, так и для синтеза нитроциклогексена.

Позднее серия циклоалкенов нитрованием тетраокисью азота была превращена в нитроциклоалкены:[24]

$$(H_2C)_n\left<\begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix}\right. \xrightarrow{N_2O_4} (H_2C)_n\left<\begin{matrix}CH-NO_2\\ |\\ CH-NO_2\end{matrix}\right. \xrightarrow{-HNO_2} (H_2C)_n\left<\begin{matrix}C-NO_2\\ \|\\ CH\end{matrix}\right.$$

$n = 3, 4, 5, 6.$

Эти продукты были синтезированы, с целью их дальнейшего превращения, при взаимодействии с натриевыми производными β-кетоэфиров в тризамещенные фураны.

Была исследована стереохимия присоединения тетраокиси азота к циклогексену, 1-метилциклогексену-1 и циклопентену.[12] С этой целью нитронитриты гидролизовались в нитроспирты и восстанавливались затем в соответствующие аминоспирты известной конфигурации. Так, например, было показано, что 2-нитро-1-нитритоциклогексан и 2-нитро-1-нитритоциклопентан содержат соответственно 58 и 84% *транс*-изомеров.

Реакция нитрования камфена с тетраокисью азота приводит к смеси продуктов[34]

CH_3, CH_3, $=CH_2$ $\xrightarrow{N_2O_4}$ CH_3, CH_3, CH_2-NO_2, NO_2 (30%)

CH_3, CH_3, CH_2-NO_2, OH (35%) + CH_3, CH_3, $=CH-NO_2$

Взаимодействие метилового эфира метилакриловой кислоты с тетраокисью азота в присутствии кислорода в этиловом эфире при 0° С после гидролиза, денитрации мочевиной и перегонки приводит к метиловому эфиру 3-нитро-2-метилакриловой кислоты (I) и

метиловому эфиру 3-нитро-2-окси-2-метилпропионовой кислоты (II):[13]

$$\underset{\text{I}}{O_2N{-}CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}COOCH_3} \qquad \underset{\text{II}}{O_2N{-}CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}OHCOOCH_3}$$

Нитрование метилового эфира кротоновой кислоты[26] четырехокисью азота в эфире с последующей денитрацией мочевиной дало метиловый эфир 2-нитрокротоновой кислоты и метиловый эфир 2-нитро-3-метоксимасляной кислоты. Обработка акрилонитрила смесью тетраокиси азота и хлора в хлороформе при 0° С привела к 2-нитроакрилонитрилу,[27] гидролизованному 88% серной кислотой в амид-3-нитроакриловой кислоты:

$$CH_2{=}CHCN \xrightarrow{N_2O_4 + Cl_2} |\, O_2N{-}CH_2CHClCN \,| \xrightarrow[-HCl]{}$$

$$\longrightarrow O_2N{-}CH{=}CHCN \xrightarrow{H_2O} O_2N{-}CH{=}CHCONH_2$$

Продукты присоединения тетраокиси азота к коричной кислоте, бензилиденфталиду и бензилиденфтальимидину неустойчивы и, что особенно важно для изучения их строения, способны распадаться с образованием истинных нитросоединений:[14]

[Схема: бензилиденфтальимидин (CO, NH, C=CHC$_6$H$_5$) $\xrightarrow{N_2O_4}$ аддукт (CO, NH, C(NO$_2$)–CH(NO$_2$)C$_6$H$_5$) $\xrightarrow{NaOH}$ $\longrightarrow$ (CO, NH, C=C(NO$_2$)C$_6$H$_5$)]

Взаимодействие 1, 1-дефенилэтилена с тетраокисью азота при наличии следов влаги приводит к образованию только нитроспирта. В отсутствие влаги главным продуктом реакции является 1,2-динитро-1, 1-дифенилэтан, который при действии щелочи отщепляет азотистую кислоту и превращается в 2-нитро-1, 1-дифенилэтилен:[15]

$$(C_6H_5)_2C{=}CH{-}NO_2$$

Стильбен присоединяет по месту кратной связи тетраокись азота с образованием 1,2-динитро-1,2-дифенилэтана,[16] денитрующегося под влиянием метилата натрия в нитростильбен: [17]

$$C_6H_5-CH=C(NO_2)-C_6H_5$$

К сопряженным диенам тетраокись азота присоединяется в положение 1, 4.

Так, бутадиен-1, 3 с тетраокисью азота в эфире, хлороформе или бензине при охлаждении или в газовой фазе при 80—85° С дает 1, 4-динитробутен-2,[18] а нитрование 1, 2, 3, 4-тетрахлорбутадиена-1, 3 приводит к 1, 2, 3, 4-тетрахлор-1, 4-динитробутену-2[19]

Взаимодействием тетраокиси азота с 1, 4-дифенилбутадиеном-1, 3 в абсолютном этиловом эфире при охлаждении Г. Виланд[15] получил 1, 4-динитро-1, 4-дифенилбутен-2 (I), который при действии спиртовой щелочи отщеплял 1 *моль* азотистой кислоты и превращался в 1-нитро-1, 4-дифенилбутадиен-2, 3 (II):

$$\underset{\text{I}}{C_6H_5-CH(NO_2)-CH=CH-CH(NO_2)-C_6H_5} \xrightarrow{-HNO_2} \underset{\text{II}}{C_6H_5-C(NO_2)=CH-CH=CH-C_6H_5}$$

Нитро- и динитробутадиены легко получаются по общему методу, разработанному Э. С. Липиной и В. В. Перекалиным.[28, 29]

Мононитробутадиены-1, 3 синтезируются денитрацией 1, 4-нитробутадиенов-2 под влиянием метилата натрия, а 1,4-динитробутадиены-1, 3 — одностадийным окислением динатриевых солей 1, 4-динитробутенов-2:

$$O_2N-CH(R)-C(R')=C(R')-CH(R)-NO_2$$

$$\xrightarrow{CH_3ONa} CH_3\overset{\ominus}{O}H-C(R)(NO_2)-C(R')=C(R')-CH(R)-NO_2\overset{\oplus}{Na} \xrightarrow[-CH_3OH]{-NaNO_2,} \underset{\text{I—IV}}{O_2N-C(R)=C(R')-C(R')=CH_2(R)}$$

$$\longrightarrow \left[\overset{\ominus}{O}(O)N=C(R)-C(R')=C(R')-C(R)=N(O)\overset{\ominus}{O}\right]2\overset{\oplus}{Na} \xrightarrow{-2e} \underset{\text{V—VIII}}{O_2N-C(R)=C(R')-C(R')=C(R)-NO_2}$$

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
R	H	H	H	C_6H_5	H	H	H	C_6H_5
R′	H	CH_3	C_6H_5	H	H	CH_3	C_6H_5	H

Таблица 1

Нитроалкены и нитроарилалкены

$$\underset{O_2N}{\overset{R}{}}\!\!\diagdown\!CH{-}CH\!\diagup\!\!\overset{R'}{\underset{NO_2}{}} \longrightarrow R{-}CH{=}C\!\diagup\!\!\overset{R'}{\underset{NO_2}{}}$$

№ п.п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Продукты присоединения	Температура кипения, С	Выход, вес. %	Литература
1	$CH_2{=}CH{-}NO_2$	$CH_2{=}CH_2$	$O_2N{-}CH_2CH_2{-}NO_2$	38—39/80	36,9	4
			$O_2N{-}CH_2CH_2{-}ONO_2$			
2	$CH_3CH{=}CH{-}NO_2$	$CH_3CH{=}CH_2$	$O_2N{-}\underset{CH_3}{\underset{\mid}{CH}}CH_2{-}NO_2$	37—42/10	—	4, 10
			$O_2NO{-}\underset{CH_3}{\underset{\mid}{CH}}CH_2{-}NO_2$			
3	$(CH_3)_2\,C{=}CH{-}NO_2$	$(CH_3)_2\,C{=}CH_2$	$(CH_3)_2\,\underset{NO_2}{\underset{\mid}{C}}CH_2{-}NO_2$	56/11	88	4, 8
			$(CH_3)_2\,\underset{ONO_2}{\underset{\mid}{C}}CH_2{-}NO_2$			
4	$CH_3CH_2CH{=}CH{-}NO_2$	$CH_3CH_2CH{=}CH_2$	$CH_3CH_2\underset{NO_2}{\underset{\mid}{CH}}CH_2{-}NO_2$	65/19	62	4

5	$CH_3CH_2CH{=}C(NO_2)CH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH_2{-}NO_2$	—	50/4	50	23
6	$CH_3(CH_2)_2CH{=}C(NO_2)(CH_2)_2CH_3$	$CH_3(CH_2)_2CH_2{-}NO_2$	—	109—115/2	35	23
7	$(CH_3)_3CCH_2C(CH_3){=}CH{-}NO_2$	$(CH_3)_3CCH_2C(CH_3){=}CH_2$	$(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)(NO_2)CH_2{-}NO_2$	82/12	77	9
8	$C_{16}H_{33}CH{=}CH{-}NO_2$	$C_{16}H_{33}CH{=}CH_2$	$C_{16}H_{33}CH(NO_2)CH_2{-}NO_2$	т. пл. 34,5—35	77	25
9	NO_2		H, NO_2, NO_2 H, NO_2, ONO_2	64/1	59	10
10	$CH_3CH{=}C(NO_2)COOCH_3$	$CH_3CH{=}CHCOOCH_3$	—	—	—	26
11	$NCCH{=}CH{-}NO_2$	$NCCH{=}CH_2$	$NCCHClCH_2{-}NO_2$	57/2	24,5	27
12	$H_2N{-}COCH{=}CH{-}NO_2$	$NCCH{=}CH{-}NO_2$	—	т. пл. 165	—	27
13	$CH_3COOCH{=}CH_2{-}NO_2$	$CH_3COOCH{=}CH_2$	$CH_3COOCH(ONO_2)CH_2{-}NO_2$	57—60/4	65	13

Продолжение

№ п.п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Продукт присоединения	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
14	$(C_6H_5)_2C{=}CH{-}NO_2$	$(C_6H_5)_2C{=}CH_2$	$(C_6H_5)_2C(NO_2)CH_2{-}NO_2$	т. пл. 86	—	15
15	$C_6H_5CH{=}C(NO_2)C_6H_5$	$C_6H_5CH{=}CHC_6H_5$	$C_6H_5CH(NO_2){-}CH(NO_2)C_6H_5$	т. пл. 75	—	16, 17
16	$(C_6H_5)_2C{=}CH{-}NO_2$	$(C_6H_5)_2C{=}CH_2$	$(C_6H_5)_2CHOHCH_2{-}NO_2$	т. пл. 86—87	33	37
17	$(C_6H_5{-}C_6H_4)_2C{=}CH{-}NO_2$	$(C_6H_5{-}C_6H_4)_2C{=}CH_2$	$(C_6H_5{-}C_6H_4)_2CHOHCH_2{-}NO_2$	т. пл. 134—114	—	38
18	CH_3, CH_3, $=CH{-}NO_2$	CH_3, CH_3, $=CH_2$	—	—	5	34
19	CO, NH, C, $H_5C_6C{-}NO_2$	CO, NH, C, H_5C_6CH	CO, NH, C, O_2N, CHC_6H_5, NO_2	т. пл. 199	—	14

11 Зак. 244

Таблица 2

Нитро- и динитродиены



№ п.п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Продукт присоединения	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
20	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}NO_2$	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	$O_2N{-}CH_2CH{=}CHCH_2{-}NO_2$	59/12	—	28
21	$CH_2{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH{-}NO_2$	$CH_2{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2$	$O_2N{-}CH_2C(CH_3){=}C(CH_3)CH_2{-}NO_2$	73/7	60	28
22	$C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}C(C_6H_5){-}NO_2$	$C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CHC_6H_5$	$C_6H_5CH(NO_2)CH{=}CHCH(NO_2)C_6H_5$	т. пл. 111—112	10	15
23	$CH_2{=}C(C_6H_5){-}C(C_6H_5){=}CH{-}NO_2$	$CH_2{=}C(C_6H_5){-}C(C_6H_5){=}CH_2$	$O_2N{-}CH_2C(C_6H_5){=}C(C_6H_5)CH_2{-}NO_2$	т. пл. 69	60	28
24	$O_2N{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NO_2$	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	$O_2N{-}CH_2CH{=}CHCH_2{-}NO_2$	т. пл. 148	56	28
25	$O_2N{-}CH{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH{-}NO_2$	$CH_2{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2$	$O_2N{-}CH_2C(CH_3){=}C(CH_3)CH_2{-}NO_2$	т. пл. 45,5	55	28
26	$O_2N{-}CH{=}C(C_6H_5){-}C(C_6H_5){=}CH{-}NO_2$	$CH_2{=}C(C_6H_5){-}C(C_6H_5){=}CH_2$	$O_2N{-}CH_2C(C_6H_5){=}C(C_6H_5)CH_2{-}NO_2$	*цис-, цис-* т. пл. 151 *транс-, транс-* т. пл. 174	70 53	28 28
27	$O_2N{-}C(C_6H_5){=}CH{-}CH{=}C(C_6H_5){-}NO_2$	$C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CHC_6H_5$	$O_2N{-}CH(C_6H_5){-}CH{=}CH{-}CH(C_6H_5){-}NO_2$	*цис-, цис-* т. пл. 154 *транс-, транс-* т. пл. 219—221	— 76	28 28

Денитрация протекает легко при добавлении равномолекулярных количеств метилата натрия к раствору динитробутена. Наиболее интересно получение 1-нитробутадиена-1, 3, так как синтезы этого нитродиена немногочисленны,[35, 39] его большая реакционная способность заставляет применять для денитрации менее активный нуклеофильный реагент — карбонат натрия.

Понижение температуры и увеличение количества метилата натрия до двух молей приводит к почти количественному образованию динатриевых солей, которые при действии слабых окислителей (бром, иод, феррицианид калия, нитрат серебра) превращаются в 1, 4-динитробутадиены-1, 3.

Механизм синтеза нитробутадиенов, по-видимому, заключается в синхронном отрыве протона и нитрит-аниона, а динитробутадиенов — в отрыве двух электронов от атома кислорода одной из нитрогрупп динатриевой соли динитробутенов.

Дифенилзамещенные 1, 4-динитробутенов были разделены на два ряда изомеров,* которые являются геометрическими, так как дают одни и те же продукты конденсации с метиленовыми компонентами и в определенных условиях переходят друг в друга. Установление строения выделенных изомеров производится достаточно убедительно путем анализа теоретически возможных конфигураций, сопоставления их физико-химических свойств и анализа данных спектров КРС.

По аналогии с известными двузамещенными бутадиенами[40] здесь можно ожидать существования трех геометрических изомеров. Учитывая, что один из трех наименее устойчив (*цис-транс-*), двум выделенным изомерам следует приписать конфигурации — *транс-транс-* и *цис-цис-*.

Было установлено, что низкоплавкий изомер под влиянием оснований легко переходит в высокоплавкий. Под действием ультрафиолетового облучения высокоплавкий изомер переходит в низкоплавкий. Исходя из этих взаимных переходов и соотношения температур плавления, следует принять, что высокоплавкий изомер имеет конфигурацию *транс-транс-*, а низкоплавкий — *цис-цис-*:

$$O_2N(H)C{=}C(C_6H_5){-}C(C_6H_5){=}C(H)NO_2 \longrightarrow H(O_2N)C{=}C(C_6H_5){-}C(C_6H_5){=}C(NO_2)H$$

*цис-цис-*Изомер** (т. пл. 151° С) | *транс-транс-*Изомер (т. пл. 174° С)

* Образование двух продуктов одинакового элементарного состава для 1,4-динитро-1,4-дифенилбутадиена-1,3 впервые было отмечено Р. Небером,[33] но строение их не было установлено и не было осуществлено их взаимное превращение.

** Конфигурация выбрана по нитростирольному остатку.

$$\underset{\text{цис-цис-Изомер* (т. пл. 154° С)}}{C_6H_5(O_2N)C{=}CH{-}CH{=}C(NO_2)C_6H_5} \rightleftarrows \underset{\text{транс-транс-Изомер (т. пл. 223° С)}}{O_2N(C_6H_5)C{=}CH{-}CH{=}C(C_6H_5)NO_2}$$

цис-цис-Изомер* (т. пл. 154° С) *транс-транс*-Изомер (т. пл. 223° С)

Способ получения непредельных нитросоединений нитрованием алкенов тетраокисью азота, интересный своими производственными возможностями, заслуживает внимания доступностью исходного сырья (непредельные углеводороды и тетраокись азота), простотой выполнения двухстадийного синтеза (нитрование алкенов, денитрация щелочами реакционной смеси) и возможностью осуществления непрерывного процесса. Он проще хорошо разработанного способа дегидратации нитроспиртов, получающихся конденсацией альдегидов с нитроалканами, однако уступает ему в разнообразии получающихся непредельных нитросоединений.

Денитрация 1, 1, 1, 3-тетранитропропана диэтиламином с последующей обработкой иодидом калия привела к калиевым солям 1, 3, 3-тринитропропена-1 и 1, 1, 3, 3-тетранитропропана:[30–32]

$$(O_2N)_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}NO_2 \rightarrow \begin{cases} KOON{=}C(NO_2){-}CH{=}CH{-}NO_2 \\ KOON{=}C(NO_2){-}CH_2{-}C(NO_2){=}NOOK \end{cases}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Семенов, Z. chem. Pharm., **7**, 129 (1864).
2. Н. Я. Демьянов, Сборник избранных трудов, Изд. АН СССР, 1936, стр. 90.
3. H. Wieland, Ber., **40**, 4825 (1907); Lieb. Ann., **360**, 299 (1908).
4. N. Levy, Ch. Scaife, A. Wilder, J. Chem. Soc., **1946**, 1906; **1948**, 52.
5. Англ. пат. 603344, 1948; C. A., **43**, 665 (1949).
6. C. Scaife, A. Wilder, Пат. США 2385111, 1945; C. A., **40**, 348 (1946).
7. A. Wilder, C. Scaife, R. Stanley, Пат. США 2384049, 1945; C. A., **40**, 348 (1946).
8. A. Wilder, C. Scaife, H. Baldock, Англ. пат. 580260, 1946; C. A., **41**, 2068 (1947).
9. C. Scaife, H. Baldock, Англ. пат. 590513, 1947; C. A., **42**, 2984 (1948)
10. H. Baldock, N. Levy, C. Scaife, J. Chem. Soc., **1949**, 2627.
11. T. Doumani, Пат. США 2621205, 1952.
12. T. Brand, J. Stevens, J. Chem. Soc., **1958**, 629.
13. H. Schechter, F. Conrad, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5610 (1953).
14. S. Gabriel, Ber., **18**, 2433 (1885).
15. P. Lipp, Ann. Chem., **449**, 15 (1926).
16. J. Schmidt, Ber., **34**, 623 (1901).
17. J. Meisenheimer, F. Heim, Lieb. Ann., **355**, 293 (1907).
18. C. Poster, B. Wood, J. Inst. Petroleum, **38**, 877 (1957).
19. E. Müller, F. Hüther, Ber., **64**, 592, 597 (1931).
20. L. Heitinger, Lieb. Ann., **193**, 366 (1878).
21. L. Heitinger, Monatsch., **2**, 290 (1881).

* Конфигурация выбрана по фенильному радикалу.

22. М. И. Коновалов, ЖРФХО, **36**, 224 (1904).
23. C. Baher, Пат. США 2485803, 1949; C. A., **44**, 2876 (1950).
24. F. Boberg, Lieb. Ann., **626**, 71 (1959).
25. W. K. Seifert, J. Org. Chem., **28**, 125 (1963).
26. Kazuo Vamagishi, Voshle Ishibik, C. A., 56, 309d (1962).
27. G. B. Bachman, J. Lodan, K. R. Hill, N. W. Standish, J. Org. Chem., **25**, 1312 (1960).
28. Э. С. Липина, В. В. Перекалин, Я. С. Бобович, ЖОХ, **34**, 3640 (1964).
29. Э. С. Липина, В. В. Перекалин, Я. С. Бобович, ДАН СССР, **163**, 894 (1965).
30. M. J. Camlet, J. C. Dacons, J. C. Hoffsommer, J. Org. Chem., **26**, 4881 (1961).
31. L. Zeldin, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4708 (1957).
32. M. J. Camlet, J. C. Dacons, J. Org. Chem., **26**, 3005 (1961).
33. R. Neber, F. Föhr, P. Barer, Lieb. Ann., **478**, 201 (1930).
34. T. E. Stevens, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3593 (1959).
35. А. И. Вильдавская, К. Б. Ралль, А. А. Петров, ЖОрХ, **2**, 561 (1966).
36. P. Lipp, W. Ludicke, N. Kalinkoff, A. P. Petroff, Ann., **449**, 15, 21 (1926).
37. W. M. Jones, C. D. Braddus, J. Org. Chem., **26**, 2316 (1961).
38. C. F. H. Allen, C. V. Wilson, J. Org. Chem., **5**, 146 (1940).
39. C. Coc, T. Doumani, Пат. США 2478243, 1949; C. A., **44**, 1128 (1950).
40. А. В. Плотникова, М. Ф. Шостаковский, Г. И. Плотникова, ДАН СССР, **136**, 595 (1961).

Глава VII

ДЕЗАМИНИРОВАНИЕ β-НИТРОАМИНОВ *

1. Дезаминирование нитрооснований Манниха

Этот метод синтеза нитроалкенов интересен возможностью использования разнообразных нитроаминов, получаемых по реакции Манниха:

$$R{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}H_2} + CH_2O + (R')_2NH \xrightarrow[-H_2O]{} R{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}H}{-}CH_2{-}N(R')_2 \xrightarrow{BF_3}$$

$$\longrightarrow R{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 + (R')_2NH$$

$R{-}CH_3$, $-CH_2(CH_2)_nCH_3$; $n=1{-}3$; $R'{-}CH_3$, $-CH_2CH_3$.

Вследствие легкого реагирования нитроалкенов с аминами получить их термическим разложением свободных нитроаминов не представляется возможным. Однако разложение солянокислых солей протекает гладко при 100—175° С и пониженном давлении 50—100 *мм рт. ст.*;[1, 2] образующиеся нитроалкены должны быстро удаляться из зоны нагрева. Выход после двукратной вакуум-разгонки 50—70%.

* Таблицы по дезаминированию β-нитроаминов см. В. В. Перекалин, Непредельные нитросоединения, Госхимиздат, 1961.

Этот способ, однако, оказался непригодным для синтеза нитроэтилена, так как нитрометан конденсируется с двумя молями формальдегида и одним молем амина.

Синтез нитроаминов осуществляется следующим путем: к водному раствору вторичного амина (диэтиламина, пиперидина) при перемешивании на холоду прибавляют 36% раствор формалина и после получасового перемешивания быстро вносят нитроалкан; реакция заканчивается через четыре часа.

Солянокислые соли нитроаминов образуются при пропускании сухого хлористого водорода через их растворы в безводном толуоле.

Использование комплексных соединений нитроаминов с трифторидом бора, в которых связь C—N ослаблена значительно больше, чем в хлоргидратах, позволяет снизить температуру разложения и повысить выходы нитроалкенов до 80—90%.[3]

Этот мало разработанный способ синтеза алифатических непредельных нитросоединений может открыть интересные перспективы получения труднодоступных динитроалкенов.

С целью выяснения взаимного влияния сопряженных электрофильных заместителей А. Н. Несмеянов[16] с сотрудниками осуществил синтез до сих пор неизвестных β-нитровинилкетонов заместительным нитрованием четвертичных аммониевых солей винилкетонов:

$$RCOCH{=}CHCl + N(R')_3 \longrightarrow [RCOCH{=}CHN(R')_3]^{\oplus}\overset{\ominus}{Cl} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow RCOCH{=}CH{-}NO_2$$

R—C_6H_5, *n*-$CH_3C_6H_4$, *n*-BrC_6H_4.

2. Дезаминирование нитроаминов, полученных из азометинов

Конденсация азометинов (шиффовых оснований) с нитроалканами приводит к жирноароматическим β-нитроаминам, менее устойчивым, чем алифатические нитроамины, синтезируемые по реакции Манниха.

Так, при взаимодействии азометинов (полученных из алифатических аминов) с нитроалканами нитроамины изолировать не удается вследствие их немедленного превращения в производные β-нитростирола. Образование производных β-нитростирола служит доказательством протекания реакции Кновенагеля через стадию азометина (при условии, если катализатором является первичный амин):[4, 5]

$$R{-}CH{=}NR' + CH_3{-}NO_2 \longrightarrow R{-}CH{=}CH{-}NO_2 + R'NH_2$$

R — арил; R′ — алкил.

Достаточно устойчивые нитроамины удается получить из чисто ароматических азометинов.[15]

Дезаминирование нитроаминов происходит лишь при нагревании с минеральными кислотами[6] или в присутствии алифатических аминов:[7]

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH \\ \| \\ C_6H_5-N \end{matrix} + CH_3-NO_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5-CH-CH_2-NO_2 \\ | \\ C_6H_5-NH \end{matrix} \xrightarrow{HCl}$$

$$\longrightarrow C_6H_5-CH{=}CH-NO_2 + [C_6H_5NH_3]Cl$$

Этот способ удобен при синтезе труднодоступных непредельных нитросоединений, например производных α-нитрокоричного эфира и непредельных нитрокетонов, получаемых из азометинов и соответственно нитроуксусного эфира и α-нитрокетонов.

Следует отметить, что α-нитрокоричный эфир не может быть синтезирован непосредственно конденсацией нитроуксусного эфира и бензойного альдегида или бензалььамина. По А. Дорнову,[7] реакция с бензалььамином приводит сразу к эфиру 2,4-динитро-3-фенилглутаровой кислоты (III) — продукту присоединения двух молей нитроуксусного эфира. Механизм реакции заключается, по-видимому, в том, что неустойчивый нитроамин (I) расщепляется с образованием непредельного нитропроизводного (II) и амина, катализирующего присоединение второго моля нитроуксусного эфира:

$$C_6H_5-CH{=}NR' \xrightarrow{ROOCCH_2-NO_2} \underset{\text{I}}{\begin{matrix} C_6H_5-CH-CH(NO_2)(COOR) \\ | \\ R'NH \end{matrix}} \xrightarrow{-R'NH_2}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{II}}{\left[C_6H_5-CH{=}C(NO_2)(COOR) \right]} \xrightarrow{ROOCCH_2-NO_2} \underset{\text{III}}{\begin{matrix} O_2N \qquad\qquad\quad NO_2 \\ CH-CH-CH \\ ROOC \quad | \quad COOR \\ C_6H_5 \end{matrix}}$$

Однако в присутствии уксусного ангидрида реакция протекает иным путем и приводит к образованию производных α-нитрокоричного эфира: нитроамин (I) ацетилируется, легко отщепляет ацетамид и превращается в непредельное нитросоединение (III).[8] Уксусный ангидрид, связывая амин, понижает его основность и тем самым ослабляет каталитическое действие:

$$\underset{\text{I}}{\begin{matrix} C_6H_5-CH-CH(NO_2)(COOR) \\ | \\ R'NH \end{matrix}} \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} \underset{\text{II}}{\begin{matrix} C_6H_5-CH-CH(NO_2)(COOR) \\ | \\ R'NCOCH_3 \end{matrix}} \xrightarrow{-R'NHCOCH_3}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{III}}{C_6H_5-CH{=}C(NO_2)(COOR)}$$

Ацетильное производное нитроамина (II) было выделено лишь для фурфурилиденметиламина (выход 67%). Усложнение строения амина облегчает его отщепление в виде ацетамида: так, если R′ — метил, требуется длительное нагревание (II) в уксусном ангидриде, при R′ — *н*-бутиле образование конечного продукта наступает уже при смешении исходных компонентов.

Выход α-нитрокоричного эфира из бензальанилина, бензальметиламина составляет 20—23%; в случае бензаль-*н*-бутиламина — 45%.

Наличие электрофильных заместителей в бензойном альдегиде в пара-положении повышает выход до 60—70%.

Аналогично нитроуксусному эфиру с азометинами в присутствии уксусного ангидрида реагирует и нитроацетон,[9] давая жирноароматические непредельные нитрокетоны, не образующиеся непосредственно при участии ароматических альдегидов вследствие их конденсации с метиленовой группой нитрокетона:

$$R{-}CH{=}NR' \xrightarrow{CH_3COCH_2{-}NO_2} R{-}\underset{\displaystyle R'NH}{\underset{|}{CH}}{-}CH(NO_2)(COCH_3) \xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$$

$$\longrightarrow R{-}\underset{\displaystyle R'NCOCH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH(NO_2)(COCH_3) \xrightarrow[-R'NHCOCH_3]{} R{-}CH{=}C(NO_2)(COCH_3)$$

R — арил; R′ — алкил.

С более активной метиленовой компонентой — ω-нитроацетофеноном[10] — конденсация в уксусном ангидриде заканчивается уже на холоду образованием α-нитрохалкона (выход 58%).

Алкилирование нитроалканами кетиминов, более реакционноспособных, чем соответствующие кетоны, дает возможность получать труднодоступные нитроалкены:[11]

$$R_2C{=}NH \xrightarrow[-NH_3]{R'CH_2{-}NO_2} R_2C{=}\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}}{-}NO_2$$

R — арил; R′ — алкил.

Реакция проводится двумя способами:

1) В течение нескольких часов при температуре кипения нитроалкана, взятого в пятикратном избытке в токе азота.

2) При комнатной температуре в безводной уксусной кислоте в течение нескольких суток.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Blomquist, T. Shelley, J. Am. Chem. Soc., **70**, 147 (1948).
2. C. Bahner, Пат. США 2615920, 1952; C. A., **47**, 5959 (1953).
3. W. Emmons и др., J. Am. Chem. Soc., **75**, 1993 (1953).
4. D. Worrall, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1556 (1934).
5. T. Crowell, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2268 (1951).
6. M. Mayer, Bull. Soc. chim. France, **33** [3], 395 (1905).
7. A. Dornow, Lieb. Ann., **578**, 122 (1952).
8. A. Dornow, Lieb. Ann., **588**, 40 (1954).
9. A. Dornow, Lieb. Ann., **594**, 191 (1955).
10. A. Dornow, Lieb. Ann., **602**, 14 (1957).
11. G. Charles, Bull. Soc. chim. France, **1963** (8—9), 1573.
12. M. Koremura, C. A., **57**, 3962 (1962).
13. D. N. Robertson, C., **133**, 8391 (1962).
14. D. N. Robertson, Midland, Mich, C., **133**, 8390 (1962).
15. N. V. Leonard, C. W. Leubner, E. H. Burk, J. Org. Chem., **15**, 979 (1950).
16. М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 899

Глава VIII

РАСЩЕПЛЕНИЕ АДДУКТОВ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА

Значительные трудности возникают при попытке синтеза нитроалкенов, содержащих различные функциональные группы. Это препятствие было успешно преодолено К. Клагером,[1] применившим диеновый синтез для получения производных непредельных нитросоединений путем присоединения нитроалкенов к антрацену и последующего расщепления аддуктов.

эндо-Нитроэтиленантрацен (I) в отличие от нитроэтилена содержит в этиленовом мостике подвижный атом водорода, обусловливающий реакцию с бромом (II), формальдегидом и веществами с активными двойными связями. Один из замещенных аддуктов диенового синтеза — *эндо*-(1-нитро-1-метилол)-антрацен (III) при термическом разложении не образует нитроалкен, а расщепляется в зависимости от условий на исходный *эндо*-нитроэтиленантрацен и формальдегид или на антрацен, формальдегид и полимер нитроэтилена.

Однако термическое разложение ацетильного производного (IV) приводит к синтезу производных нитроалкенов (V). Продукты VI и VII, полученные в результате михаэлевской конденсации I с метиловым эфиром акриловой кислоты и акрилонитрилом, успешно превращаются в карбоксильные и нитрильные производные нитроалкенов: метиловый эфир 4-нитропентен-4-овой кислоты (VIII) и нитрил 4-нитропентен-4-овой кислоты (IX). Значение

этого интересного метода синтеза снижается в некоторых случаях низкими выходами производных нитроалкенов:

+ $CH_2{=}CHNO_2$

↓ 145–150°C

I

↓ CH_3ONa

O ← N — ONa

↓ CH_2O ; Br_2 ; $CH_2{=}CHR$

O_2N Br — II

O_2N CH_2OH — III

O_2N CH_2CH_2R — VI, VII

VI R–$COOCH_3$
VII R–CN

↓ 200–240°C/20–30 *мм*

$CH_2{=}CCH_2CH_2R$ (NO_2) — VIII, IX

VIII R–$COOCH_3$
IX R–CN

III ↓

O_2N CH_2OAc — IV

↓ 200°C/20–30 *мм*

$CH_2{=}CH_2OAc$ (NO_2) — V

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Klager, J. Org. Chem., 1955, 650.
2. M. Gold, K. Klager, Tetrahedron, 19, 77 (1963).

Глава IX

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ β-НИТРОАМИНОСОЕДИНЕНИЯ

β-Аминопроизводные непредельных нитросоединений — алкил- или арилнитроаминоалкены с общей формулой

$$O_2N{-}\underset{\substack{|\\ R}}{C}{=}\underset{\substack{|\\ R'}}{C}{-}N\begin{matrix}\diagup R''\\ \diagdown R'''\end{matrix}$$

(R, R′, R″, R‴ — H, алкил, арил) могут быть получены следующими способами.

1. Взаимодействием натрийметазоната (представляющим собой стабилизированную форму нитроуксусного альдегида) с солями первичных[1] и вторичных ароматических аминов.[10] Реакция протекает в слабокислых водных растворах при комнатной температуре и завершается в течение нескольких часов в соответствии с возможной схемой

$$Na[OON{=}CH{-}CH{=}NOH] \xrightarrow{H^{\oplus}} H[OON{=}CH{-}CH{=}NOH] \xrightarrow{RNH_2}$$

$$\longrightarrow H\left[OON{=}CH{-}CH\begin{matrix}\diagup NHOH\\ \diagdown NHR\end{matrix}\right] \xrightarrow[-NH_2OH]{} O_2N{-}CH{=}CH{-}NHR$$

(R — арил) с образованием продуктов реакции, которым в случае первичных аминов на основании легкого расщепления по азометиновой связи приписывается строение шиффовых оснований. Однако, как будет показано ниже, спектральные данные говорят в пользу енаминного строения. Выходы колеблются в пределах 30%.

Благодаря доступности натрийметазоната способ может быть использован для синтеза различных аминопроизводных нитроэтилена.

2. Конденсацией α-нитрокетонов с небольшим избытком первичных аминов[2, 3] при их нагревании на кипящей водяной бане в среде уксусной кислоты (выход 50—60%). Продукты реакции, рассматриваемые авторами как анилы, кристаллизуются при разбавлении реакционной смеси водой:

$$O_2N{-}\underset{\substack{|\\ R'}}{CH}{-}\underset{\substack{|\\ R}}{C}{=}O \rightleftarrows O_2N{-}\underset{\substack{|\\ R'}}{C}{=}\underset{\substack{|\\ R}}{C}{-}OH \xrightarrow{R''NH_2} O_2N{-}\underset{\substack{|\\ R'}}{C}{=}\underset{\substack{|\\ R}}{C}{-}NHR''$$

R—CH_3, C_2H_5; R′—H, CH_3, C_2H_5; R″ — арил.

3. Из натрийнитромалонового диальдегида с первичными аминами, а также с солянокислыми солями первичных и вторичных аминов.

Натрийнитромалоновый диальдегид легко вступает в реакцию со свободными аминами, преимущественно при участии обеих аль-

дегидных групп с образованием солей или свободных диаминозамещенных.[4, 5]

Солянокислые соли первичных аминов реагируют с одной альдегидной группой, образуя производные α-нитро-β-аминоакролеина:

$$\left|\begin{matrix} & NO_2 & \\ & | & \\ OCH— & C & —CHO\end{matrix}\right|^{\ominus} Na^{\oplus}$$

$$\xrightarrow{RNH_2} \left|\begin{matrix} & NO_2 & \\ & | & \\ RN{=}CH— & C & —CH{=}NR\end{matrix}\right|^{\ominus} \overset{\oplus}{Na} \qquad \xrightarrow{R\overset{\oplus}{N}H_3\overset{\ominus}{Cl}} \begin{matrix} & NO_2 & \\ & | & \\ RNH—CH{=} & C & —CHO\end{matrix}$$

$$\xrightarrow{H^{\oplus}} \qquad \overset{RNH_2}{\underset{H^{\oplus}}{\rightleftarrows}} \qquad \longrightarrow \begin{matrix} & NO_2 & \\ & | & \\ RNH—CH{=} & C & —CH{=}NR\end{matrix}$$

Взаимодействие же натрийнитромалонового диальдегида с солями вторичных аминов, например солянокислыми солями метил- и этиланилина (реакцию удалось провести только с этими двумя соединениями), приводит к расщеплению углеродного скелета нитромалонового диальдегида и образованию замещенных нитроаминоэтилена и формиланилина. Строение первых было установлено путем сравнения их спектров поглощения со спектрами нитроаминоэтиленов известного строения:[11]

$$\left|\begin{matrix} & NO_2 & \\ & | & \\ OCH— & C & —CHO\end{matrix}\right|^{\ominus} \overset{\oplus}{Na} \xrightarrow{\substack{C_6H_5 \\ R}\!\!>\!\overset{\oplus}{N}H_2\overset{\ominus}{Cl}}$$

$$\longrightarrow \substack{C_6H_5 \\ R}\!\!>\!N—CH{=}CH—NO_2 + \substack{C_6H_5 \\ R}\!\!>\!N—CHO$$

$R—CH_3$, C_2H_5.

Методами ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии было показано, что спектры α-нитро-β-аминоакролеинов подобны спектрам β-дикетонов,[12] что дало возможность приписать им циклическое строение за счет образования внутримолекулярной водородной связи:

```
          CHO
           |
          C
        //  \
      HC     N—R
      |      |
   O←N       H
      \\    .
        O ..
```

Производные нитроаминоакролеина, как было установлено С. М. Квитко и В. В. Перекалиным, легко вступали в конденсацию в присутствии основных катализаторов (пиперидин) в этаноле с соединениями, содержащими активные атомы водорода в метиленовых и метильных группах, с образованием производных нитроаминобутадиена:[13]

$$R{-}NH{-}CH{=}\underset{\text{I, II}}{\overset{NO_2}{\overset{|}{C}}}{-}CHO + H_2C\langle^{R'}_{R''} \longrightarrow R{-}NH{-}CH{=}\overset{NO_2}{\overset{|}{C}}{-}CH{=}C\langle^{R'}_{R''}$$

I $R-C_6H_5$

II $R-CH_3$

III $R-C_6H_5$, $R'-COOC_2H_5$, $R''-CN$

IV $R-C_6H_5$, $R'=R''-CN$

V $R-C_6H_5$, $R'-H$, $R''-NO_2$

VI $R-C_6H_5$, $R'-NO_2$, $R''-CN$

VII $R-CH_3$, $R'=R''-CN$

VIII $R-CH_3$, $R'-COOC_2H_5$, $R''-CN$

Химические превращения нитро-N-фениламинобутадиенов, изученные преимущественно на примере этилового эфира 4-нитро-5-фениламино-2-цианопентадиен-2,4-овой кислоты (III), подтвердили их строение и привели к синтезу новых интересных соединений, в частности производных диаминобутадиена:

$$\underset{\text{III}}{C_6H_5NH{-}CH{=}\overset{NO_2}{\overset{|}{C}}{-}CH{=}C\langle^{COOC_2H_5}_{CN}}$$

$$\xrightarrow{H^{\oplus}} C_6H_5NH{-}CH{=}\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}C\langle^{COOH}_{CN}$$

$$\xrightarrow{H_2} C_6H_5NH{-}CH{=}\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}C\langle^{COOC_2H_5}_{CN}$$

Для нитро-N-фениламинобутадиенов характерна устойчивость к реакциям алкилирования, ацилирования и гидролиза по связи C—N, что было объяснено наличием бутадиеновой системы, находящейся в сопряжении с фенильным ядром и стабилизированной циклом, при участии водорода аминогруппы и кислорода нитрогруппы.

Нитро-N-метиламинобутадиены несколько отличаются по химическим свойствам от нитро-N-фениламинобутадиенов: под действием щелочи они гидролизуются с разрывом связи C—N. Так, этиловый эфир 4-нитро-5-метиламино-2-цианопентадиен-2,4-овой кислоты (VIII) при кипячении со щелочью и последующей обработке кислотой переходит, по-видимому, в 4-нитро-5-окси-2-циано-

пентадиен-2,4-овую кислоту (IX), которая была получена также при гидролизе 3-нитро-4-N-метиламино-1,1-дицианобутадиена-1,3:

$$\underset{\text{VII}}{CH_3NH{-}CH{=}\overset{\overset{\displaystyle NO_2}{|}}{C}{-}CH{=}C\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown CN\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{VIII}}{CH_3NH{-}CH{=}\overset{\overset{\displaystyle NO_2}{|}}{C}{-}CH{=}C\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown CN\end{matrix}}$$

$$\xrightarrow{\overset{\ominus}{OH}} \underset{\text{IX}}{HO{-}CH{=}\overset{\overset{\displaystyle NO_2}{|}}{C}{-}CH{=}C\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown CN\end{matrix}}$$

Большая устойчивость нитро-N-фениламинобутадиенов по сравнению с нитро-N-метиламинобутадиенами может быть, по-видимому, объяснена включением в систему сопряжения фенильного ядра:

$$C_6H_5{-}\overset{..}{N}H{-}CH{=}C(NO_2){-}CH{=}C\begin{matrix}\diagup R'\\ \diagdown R''\end{matrix}$$

Исследования нитроаминобутадиенов и нитроаминоакролеинов методами спектров комбинационного рассеяния света и дипольных моментов позволили более точно определить строение этих соединений.

Спектры комбинационного рассеяния света этих соединений (табл. 1) имеют характерные особенности: [14]

а) расщепление полносимметричного колебания нитрогруппы (в области 1310—1390 $см^{-1}$ наблюдаются две линии вместо одной) может быть объяснено внутримолекулярной водородной связью;

б) низкая интенсивность колебаний двойной связи во всех соединениях кроме V (соответствующую полосу удалось зарегистрировать только в случае наименее окрашенных растворов I, II, VIII) связана с утратой в значительной степени характеристичности связи C=C в шестичленном водородном цикле;

в) в спектрах алифатических соединений (II, VII, VIII) обнаруживаются линии с частотами 1540 и 1590 $см^{-1}$, которые можно приписать колебаниям шестичленного водородного цикла;

г) общее резкое усиление всех колебаний, и в частности относящихся к нитрогруппе, в ароматических производных по сравнению с алифатическими, означает включение бензольного кольца в цепь сопряжения, что находится в соответствии с химическими свойствами этих соединений.

Сравнение экспериментальных величин дипольных моментов с вычисленными для наиболее вероятных конфигураций с привлечением данных ИК-спектров некоторых соединений [15, 16]

Таблица 1

Дипольные моменты и частоты интенсивности полос спектров комбинационного рассеяния производных нитроаминоакролеина и нитроаминобутадиенов

№ соединения	Формула	Дипольный момент		Полносимметричное колебание $-NO_2$	Колебание $>C=C<$	Антисимметричное колебание $-C_6H_5$
		бензол	диоксан			
II	$CH_3NH-CH=C(NO_2)-CH=O$	—	5,82	1325 ÷ 1350 (1,3 ÷ 0,2)	1610 (0,1)	—
I	$C_6H_5NH-CH=C(NO_2)-CH=O$	5,0	5,25	1320 ÷ 1390 (4,0 ÷ 4,8)	1640 (1,6)	1585 (11)
VIII	$CH_3NH-CH=C(NO_2)-CH=C(CN)(COOC_2H_5)$	4,6	—	1315 ÷ 1340 (10 ÷ 6,2)	1655 (0,1 ÷ 0,2)	—
VII	$CH_3NH-CH=C(NO_2)-CH=C(CN)(CN)$	—	—	1315 ÷ 1325 (12)	—	—
III	$C_6H_5NH-CH=C(NO_2)-CH=C(CN)(COOC_2H_5)$	4,3	—	1310 ÷ 1340 (50 ÷ 50)	—	1550 ÷ 1595 (16 ÷ 17)
IV	$C_6H_5NH-CH=C(NO_2)-CH=C(CN)(CN)$	3,59	3,97	1320 (95)		1520 ÷ 1580 (12 ÷ 12,5)
V	$C_6H_5NH-CH=C(NO_2)-CH=CH-NO_2$	—	7,5	1315 ÷ 1350 (60 ÷ 90)	1615 (90)	1590 (80)

(табл. 1) показало, что аминоакролеины (I, II) имеют плоскую *цис*-конфигурацию:

$$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{—N(H}\ldots\text{O)—CH=C(CHO)—NO}_2$$

Соединения же III, VII, VIII сохраняют *цис*-конфигурацию, однако их копланарность нарушается (нитро- и винильные группы несколько выведены из плоскости молекулы). Высокое значение дипольного момента соединения V объяснено приведенной ниже структурой с вытекающим из нее сложением моментов обеих нитрогрупп:

$$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{—NH—CH=C(NO}_2\text{)—CH=CH—NO}_2$$

4. Реакцией алкоксиметилиден- или алкоксиэтилиденмалонового эфира с морфолином или пиперидином и нитрометаном: [17]

$$\text{O(C}_4\text{H}_8\text{)NH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OC(R)=C(COOR}')_2 \xrightarrow{-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$$

$$\longrightarrow \text{O(C}_4\text{H}_8\text{)N—C(R)=C(COOR}')_2 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{NO}_2}$$

$$\longrightarrow \left[\text{O(C}_4\text{H}_8\text{)N—C(R)(CH(COOR}')_2\text{)—CH}_2\text{—NO}_2\right] \xrightarrow{-\text{CH}_2(\text{COOR}')_2} \text{O(C}_4\text{H}_8\text{)N—C(R)=CH—NO}_2$$

R—H, CH_3; R′—C_2H_5.

Реакция легко осуществляется при кипячении исходных компонентов; конечные продукты выделяются в твердом состоянии (выход 20—40%) в результате добавления эфира к остатку после отгонки не вступивших в реакцию продуктов. Попытки ввести в эту реакцию другие амины не имели успеха.

Строение полученных аминонитроалкенов устанавливалось путем их гидролиза, восстановления и озонирования.

Используя реакцию ортомуравьиного эфира с веществами, содержащими активные метиленовые группы, М. Камле[20] синтезировал 2-метил-3-нитроаминоацетат по следующей схеме:

$$ROOC\underset{|}{\overset{NO_2}{C}}H_2 \xrightarrow{(C_2H_5O)_2CHOC_2H_5} ROOC\overset{NO_2}{\overset{|}{C}}{=}CHOC_2H_5 \xrightarrow{NH_3} ROOC\overset{NO_2}{\overset{|}{C}}{=}CH{-}NH_2$$

Эта интересная реакция, по-видимому, может открыть путь получения различных этокси- и аминонитроалкенов.

5. Вициниальные динитроалкены[12, 18] и нитрохлоралкены[19] вследствие значительной подвижности нитрогруппы и хлора легко замещают их на остаток амина:

$$R\ddot{N}H_2 + O_2N{-}\underset{R'}{\underset{|}{\overset{\oplus\delta}{C}}}{=}\underset{R''}{\underset{|}{C}}{-}N{\overset{O^{\ominus\delta}}{\swarrow}}_{O} \xrightarrow{-HNO_2} RNH{-}\underset{R'}{\underset{|}{C}}{=}\underset{R''}{\underset{|}{C}}{-}NO_2$$

R — алкил, арил; R′, R″ — алкил, арил.

Так, 2,3-динитробутен-2 и 3,4-динитрогексен-3 под действием аммиака превращаются в нитроамины, строение которых устанавливалось гидрированием до соответствующих предельных диаминов.

Реакции осуществляются в водном растворе и этаноле. Конечные продукты выделяются при сильном охлаждении смеси (выход 50—70%). Аммиак в водном растворе вытесняет в них нитрогруппу.

В α-хлор-β-нитростироле галоген легко замещается на первичные и труднее на вторичные амины. Несмотря на то, что в литературе описано сравнительно небольшое число α-галогено-β-нитроалкенов, исследование их химических превращений представляет значительный интерес. Способность галогена к нуклеофильному замещению открывает широкие возможности синтеза различных производных нитроалкенов и продуктов их дальнейших превращений:[24]

$$Cl \longleftarrow \underset{C_6H_5}{\underset{|}{\overset{+\delta}{C}}}{=}CH{-}N{=}O^{-\delta}(\searrow O)$$

$$\xrightarrow{RNH_2} RNH{-}\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}NO_2$$

$$\xrightarrow{KSCN} NCS{-}\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}NO_2$$

$$\xrightarrow{R'SMe} R'S{-}\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}NO_2$$

R — алкил, арил; R′ — бензил, арил.

Получено также селеновое производное $NCSe{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}{=}CHNO_2$.[19]

Взаимодействие иоднитростильбена с азидом натрия по механизму нуклеофильного замещения приводит к образованию дифенилфуксана:[25]

$$\begin{matrix} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ & C{=}C & \\ I & & NO_2 \end{matrix} \xrightarrow{NaN_3}$$

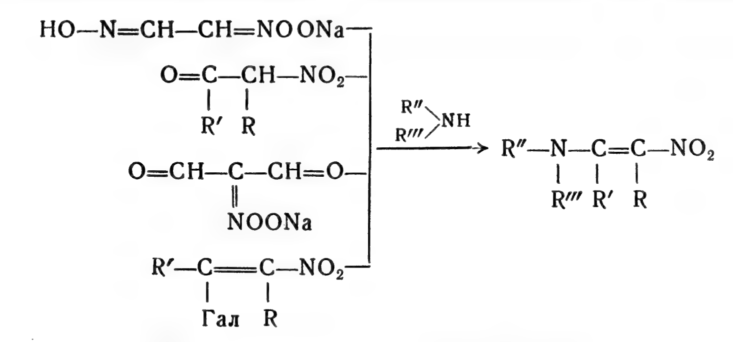
$$\begin{matrix} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ & C{=}C & \\ N_3 & & NO_2 \end{matrix} \xrightarrow{-N_2} \text{(3,4-дифенилфуроксан: } C_6H_5{-}C{=}N{-}O{-}N(\rightarrow O){=}C{-}C_6H_5\text{, цикл)}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Meister, Ber., **40,** 3435 (1907).
2. C Harries, Lieb. Ann., **319,** 254 (1901).
3. C. Hyrd, M. Nilson, J. Org. Chem., **20,** 927 (1955).
4. H. B. Hill, J. Torrey, Am. Chem. J., **22,** 89 (1899).
5. W. I. Hale, H. C. Brill, J. Am. Chem. Soc., **34,** 82, 295 (1912).
6. F. C. Uhle, W. A. Jacobs, J, Org. Chem., **10,** 76 (1945).
7. I. S. Morley, I. C. Simpson, J. Chem. Soc., **1948,** 2024.
8. W. I. Hale, W. Hayt, J. Am. Chem. Soc., **37,** 2538 (1915).
9. W. I. Hale, E. Honan, J. Am. Chem. Soc., **41,** 770 (1919).
10. W. I. Hale, E. C. Britton, J. Am. Chem. Soc., **41,** 1020 (1919)
11. I. P. Freeman, C. O. Parker, J. Org. Chem., **21,** 579 (1956).
12. I. P. Freeman, W. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc., **78,** 3405 (1956).
13. С. М. Квитко, В. В. Перекалин, ЖОХ, **32,** 144 (1962).
14. Я. С. Бобович, С. М. Квитко, В. В. Перекалин, ДАН СССР, **139,** 1394 (1961).
15. В. Н. Васильева, С. М. Квитко, В. В. Перекалин, ЖОХ, **32,** 1768 (1962).
16. С. М. Квитко, В. В. Перекалин, В. Н. Васильева, Я. С. Бобович, Н. А. Словохотова, ДАН СССР, **143,** 345 (1962).
17. C. Hyrd, L. Shervood, J. Org. Chem., **13,** 471 (1948).
18. L. Clapp, J. Brown, L. Zefteb, J. Org. Chem., **15,** 1043 (1950).
19. R. Perrot, R. Berger, Compt. rend., **235,** 185 (1952).
20. M. Kamlet, J. Org. Chem., **24,** 714 (1959).
21. F. L. Ulbricht, C. C. Price, J. Org. Chem., **22,** 233 (1957).
22. R. Campbell, F. Schultz, J. Org. Chem., **25,** 1877 (1960).
23. E. Ott, W. Bossaler, Ber., **76,** 88 (1943).
24. M. Koremura K. Tomita, C. A., **62,** 3962b (1965).
25. T. E. Stevens, W. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc., **80,** 338 (1958).
26. E. Baude, J. Chem. Soc., **1947, 1104;** N. Cromwell, J. Am. Chem. Soc., **71,** 3337 (1949).

Таблица 2

Нитроаминоалкил(арил)алкены, нитрогетерилалкены и их производные



№ п.п.	Полученное вещество	Исходные вещества: амин	Исходные вещества: нитросоединение	Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
1	C_6H_5—NH—CH=CH—NO_2	$C_6H_5\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	NaOON=CH—CH=NOH	94—95	—	1
2	$(C_6H_5)(CH_3)$N—CH=CH—NO_2	$C_6H_5\overset{\oplus}{N}H_2CH_3Cl^{\ominus}$	NaOON=C $(CHO)_2$	93,5—99,5	48	11
		$C_6H_5\overset{\oplus}{N}H_2CH_3Cl^{\ominus}$	NaOON=CH—CH=NOH	92—94	28	26
3	$(C_6H_5)(C_2H_5)$N—CH=CH—NO_2	$C_6H_5\overset{\oplus}{N}H_2C_2H_5Cl^{\ominus}$	NaOON=C $(CHO)_2$	63—65	30	11
4	Cl—C_6H_4—NH—CH=CH—NO_2	Cl—C_6H_4—$\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	NaOON=CH—CH=NOH	165	74	1
5	O_2N—C_6H_4—NH—CH=CH—NO_2	O_2N—C_6H_4—$\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	NaOON=CH—CH=NOH	183	~100	1

6	(H)N—CH=CH—NO_2	(H)N—CH=C $(COOC_2H_5)_2$	CH_3—NO_2	95	40	17
7	O (H) N—CH=CH—NO_2	O (H) N—CH=C $(COOC_2H_5)_2$	CH_3—NO_2	140—141	34,5	17
8	(H) N—C(CH_3)=CH—NO_2	(H) N—C(CH_3)=C $(COOC_2H_5)_2$	CH_3—NO_2	84	21,5	17
9	O (H) N—C(CH_3)=CH—NO_2	O (H) N—C(CH_3)=C $(COOC_2H_5)_2$	CH_3—NO_2	126—127	40	17
10	C_6H_5—NHCH=C(C_6H_5—NH)—NO_2	C_6H_5—NH_2	ClCH=CCl—NO_2	143	—	23
11	C_6H_5—NHC(CH_3)=CH—NO_2	C_6H_5—NH_2	CH_3COCH_2—NO_2	79	—	3
12	C_6H_5—NHC(CH_3CH_2)=CH—NO_2	C_6H_5—NH_2	$CH_3CH_2COCH_2$—NO_2	47	56	3
13	H_2N—C(H_3C)=C(CH_3)—NO_2	NH_4OH	O_2N—C(CH_3)=C(CH_3)—NO_2	159—160	—	18
14	C_6H_5—NHC(H_3C)=C(CH_3)—NO_2	C_6H_5—NH_2	CH_3COCH(CH_3)—NO_2	102	50	3
15	C_6H_5—NHC(H_3C)=C(CH_3)—NO_2	C_6H_5—NH_2	O_2N—C(H_3C)=C(CH_3)—NO_2	97—98	50—70	18

Продолжение

№ п.п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
		амин	нитросоединение			
16	$H_3C-C_6H_4-NH-C(CH_3)=C(CH_3)-NO_2$	$H_3C-C_6H_4-NH_2$	$O_2N-C(CH_3)=C(CH_3)-NO_2$	107—108	51	12
17	$C_6H_5-NHC(C_2H_5)=C(CH_3)-NO_2$	$C_6H_5-NH_2$	$CH_3CH_2COCH(CH_3)-NO_2$	81—82	60	3
18	$H_2N-C(C_2H_5)=C(C_2H_5)-NO_2$	NH_4OH	$O_2N-C(C_2H_5)=C(C_2H_5)-NO_2$	83—83,5	83	18
19	$H_2N-C_6H_4-NH-C(C_2H_5)=C(C_2H_5)-NO_2$	$H_2N-C_6H_4-NH_2$	$O_2N-C(C_2H_5)=C(C_2H_5)-NO_2$	175,5—177	50—70	18
20	$C_6H_5NH-C(C_2H_5)=C(C_2H_5)-NO_2$	$C_6H_5NH_2$	$O_2N-C(C_2H_5)=C(C_6H_5)-NO_2$	62,5—63	50—70	18
21	$CF_3C_6H_4-NHC(C_6H_5)=CH-NO_2$	$H_2N-C_6H_4-CF_3$	$C_6H_5CCl=CH-NO_2$	88—89	—	19
22	$H_2N-C(C_6H_5)=CH-NO_2$	NH_4OH	$C_6H_5CCl=CH-NO_2$	105—106	—	19
23	$C_4H_9NH-C(C_6H_5)=CH-NO_2$	$C_4H_9NH_2$	$C_6H_5CCl=CH-NO_2$	Жидкость	—	19

24	(H)—NHC(C_6H_5)=CH—NO_2	(H)—NH_2	$C_6H_5CCl{=}CH{-}NO_2$	116—117	—	19
25	C_6H_5—NHC(C_6H_5)=CH—NO_2	C_6H_5—NH_2	$C_6H_5CCl{=}CH{-}NO_2$	127	—	19
26	CH_3(C_6H_4)—NHC(C_6H_5)=CH—NO_2	CH_3(C_6H_4)—NH_2	$C_6H_5CCl{=}CH{-}NO_2$	159—160	—	19
27	(C_6H_5)—NHC(C_6H_5)=CH—NO_2	H_3C—(C_6H_4)—NH_2	$C_6H_5CCl{=}CH{-}NO_2$	113—115	—	19
28	$(C_6H_5)(CH_3)$N—C(C_6H_5)=CH—NO_2	$(C_6H_5)(CH_3)$NH	$C_6H_5CCl{=}CH{-}NO_2$	101—103	—	19
29	$(C_6H_5)(C_2H_5)$N—C(C_6H_5)=CH—NO_2	$(C_6H_5)(C_2H_5)$NH	$C_6H_5CCl{=}CH{-}NO_2$	72—73	—	19
30	$C_6H_5CH_2$—NH—C(C_6H_5)=CH—NO_2	$C_6H_5CH_2$—NH_2	$C_6H_5CCl{=}CH{-}NO_2$	92—93	—	19
31	(C_{10}H_7)—NH—C(C_6H_5)=CH—NO_2	(C_{10}H_7)—NH_2	$C_6H_5CCl{=}CH{-}NO_2$	196—197	—	19
32	(H)N—C(C_6H_5)=CH—NO_2	(H)NH	$C_6H_5CCl{=}CH{-}NO_2$	114—115	—	19

Продолжение

№ п.п.	Полученное вещество	Исходные вещества: амин	Исходные вещества: нитросоединение	Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
33	$O\;H\;N-C(C_6H_5)=CH-NO_2$ (морфолиновое кольцо)	$O\;H\;NH$ (морфолиновое кольцо)	$C_6H_5CCl=CH-NO_2$	168—170	—	19
34	$o\text{-}ClC_6H_4-NH-C(C_6H_5)=CH-NO_2$	$o\text{-}ClC_6H_4-NH_2$	$C_6H_5CCl=CH-NO_2$	141—142	—	19
35	$m\text{-}ClC_6H_4-NH-C(C_6H_5)=CH-NO_2$	$m\text{-}ClC_6H_4-NH_2$	$C_6H_5CCl=CH-NO_2$	120—121	—	19
36	$Cl-C_6H_4-NH-C(C_6H_5)=CH-NO_2$	$Cl-C_6H_4-NH_2$	$C_6H_5CCl=CH-NO_2$	136—137	—	19
37	$m\text{-}NO_2C_6H_4-NH-C(C_6H_5)=CH-NO_2$	$m\text{-}NO_2C_6H_4-NH_2$	$C_6H_5CCl=CH-NO_2$	161—162	—	19
38	$H_3C-C_6H_4-C(NH-C_6H_5)=CH-NO_2$	$C_6H_5-NH_2$	$H_3C-C_6H_4-CCl=CH-NO_2$	110—112	—	19
39	$C_6H_5-NH-C(C_6H_5)=C(CH_3)-NO_2$	$C_6H_5-NH_2$	$C_6H_5CCl=C(CH_3)-NO_2$	104	—	19

40	$o\text{-}ClC_6H_4-C(NHC_6H_5)=CH-NO_2$	$C_6H_5-NH_2$	$o\text{-}ClC_6H_4-CCl=CH-NO_2$	171—172	—	19
41	$p\text{-}Cl-C_6H_4-C(NHC_6H_5)=CH-NO_2$	$C_6H_5-NH_2$	$p\text{-}Cl-C_6H_4-CCl=CH-NO_2$	110—111	—	19
42	$p\text{-}O_2N-C_6H_4-C(NHC_6H_5)=CH-NO_2$	$C_6H_5-NH_2$	$p\text{-}O_2N-C_6H_4-CCl=CH-NO_2$	167—168	—	19
43	$m\text{-}NO_2C_6H_4-C(NHC_6H_5)=CH-NO_2$	$C_6H_5-NH_2$	$m\text{-}NO_2C_6H_4-CCl=CH-NO_2$	144—145	—	19
44	$C_6H_5NH-C(C_6H_5)=CCl-NO_2$	$C_6H_5-NH_2$	$C_6H_5CCl=CCl-NO_2$	132—133 (разл.)	—	19
45	$O(CH_2CH_2)_2N-C(C_6H_5)=C(CH_3)-NO_2$	$O(CH_2CH_2)_2NH$	$C_6H_5CHBr-CBr(CH_3)-NO_2$	139—141	91,6	22
46	$H_2N-C(C_6H_5)=C(C_6H_5)-NO_2$	NH_4OH	$C_6H_5C(Cl)=C(C_6H_5)-NO_2$	158—159	—	12
47	$CH_3NH-C(C_6H_5)=C(C_6H_5)-NO_2$	CH_3-NH_2	$C_6H_5C(Cl)=C(C_6H_5)-NO_2$	203—204	—	12
48	$C_6H_{11}-NH-C(C_6H_5)=C(C_6H_5)-NO_2$	$C_6H_{11}-NH_2$	$C_6H_5C(Cl)=C(C_6H_5)-NO_2$	200,5—201,5	—	12

Продолжение

№ п.п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
		амин	нитросоединение			
49	$C_6H_5NH—C(C_6H_5)=C(C_6H_5)—NO_2$	$C_6H_5—NH_2$	$C_6H_5C(Cl)=C(C_6H_5)—NO_2$	156,5—157	—	12
50	$C_6H_5CH_2NH—C(C_6H_5)=C(C_6H_5)—NO_2$	$C_6H_5CH_2—NH_2$	$C_6H_5C(Cl)=C(C_6H_5)—NO_2$	180—182	—	12
51	$CH_3NH—CH=C(CHO)—NO_2$	$CH_3—\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	$[OHC—C(NO_2)—CHO]^{\ominus}Na^{\oplus}$	145	—	4
52	$C_6H_5NH—CH=C(CHO)—NO_2$	$C_6H_5—\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	$[OHC—C(NO_2)—CHO]^{\ominus}Na^{\oplus}$	143—144	82	4, 6, 7
53	$C_6H_5NH—CH=C(NO_2)—CH=NC_6H_5$	$C_6H_5—NH_2$	$[OHC—C(NO_2)—CHO]^{\ominus}Na^{\oplus}$	93—94	—	4
54	$H_3C—C_6H_4—NH—CH=C(CHO)—NO_2$	$H_3C—C_6H_4—\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	$[OHC—C(NO_2)—CHO]^{\ominus}Na^{\oplus}$	176—177	—	4, 7
55	$C_6H_5NHNH—CH=C(NO_2)—CH=NNHC_6H_5$	$C_6H_5—NHNH_2$	$[OHC—C(NO_2)—CHO]^{\ominus}Na^{\oplus}$	98	—	4
56	$H_2NCONH—CH=C(CHO)—NO_2$	H_2NCONH_2		154	—	5

57	$CH_3OOCCH_2CH_2NH{-}CH{=}C(CHO){-}NO_2$	$CH_3OOCCH_2CH_2{-}\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	$[OHC{-}C(NO_2){-}CHO]^{\ominus}\ Na^{\oplus}$	66	—	9
58	$C_2H_5OOCCH_2CH_2NH{-}CH{=}C(CHO){-}NO_2$	$C_2H_5OOCCH_2CH_2{-}\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	$[OHC{-}C(NO_2){-}CHO]^{\ominus}\ Na^{\oplus}$	79	—	9
59	$HOOC{-}C_6H_4{-}NH{-}CH{=}C(NO_2){-}CH{=}N{-}C_6H_4{-}COOH$	$HOOC{-}C_6H_4{-}NH_2$	$[OHC{-}C(NO_2){-}CHO]^{\ominus}\ Na^{\oplus}$	329		21
60	$H_3COOC{-}C_6H_4{-}NH{-}CH{=}C(CHO){-}NO_2$	$H_3COOC{-}C_6H_4{-}NH_2$	$[OHC{-}C(NO_2){-}CHO]^{\ominus}\ Na^{\oplus}$	186—188	74	21
61	$C_6H_5COCH_2CH_2NH{-}CH{=}C(CHO){-}NO_2$	$C_6H_5COCH_2CH_2{-}\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	$[OHC{-}C(NO_2){-}CHO]^{\ominus}\ Na^{\oplus}$	153		10
62	$C_6H_5COCH_2CH_2NH{-}CH{=}C(NO_2){-}CH{=}N{-}CH_2CH_2COC_6H_5$	$C_6H_5COCH_2CH_2{-}NH_2$	$[OHC{-}C(NO_2){-}CHO]^{\ominus}\ Na^{\oplus}$	145		10
63	$HOOC{-}C_6H_4{-}NH{-}CH{=}C(CHO){-}NO_2$	$HOOC{-}C_6H_4{-}NH_2$	$[OHC{-}C(NO_2){-}CHO]^{\ominus}\ Na^{\oplus}$	265	82	21

Таблица 3

Нитротио(селено)арилалкены. Нитророданоарилалкены

$$R{-}\underset{\text{Гал}}{\underset{|}{S}}{=}CH{-}NO_2 \begin{cases} \xrightarrow{MeS(Se){-}R'} R{-}\underset{R'{-}S(Se)}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}NO_2 \\ \xrightarrow{KCNS} R{-}\underset{SCN}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}NO_2 \end{cases}$$

№ п. п.	Полученное вещество	Температура плавления, °C	Литература
1	$C_6H_5{-}CH_2{-}S{-}C(C_6H_5){=}CH{-}NO_2$	92	19
2	$H_3C{-}C_6H_4{-}S{-}C(C_6H_5){=}CH{-}NO_2$	101	19
3	$C_6H_5{-}C(SeCN){=}CH{-}NO_2$	93	19
4	$C_6H_5{-}C(SCN){=}CH{-}NO_2$	86 89	24 19
5	$Cl{-}C_6H_4{-}C(SCN){=}CH{-}NO_2$	82—83	24
6	$Br{-}C_6H_4{-}C(SCN){=}CH{-}NO_2$	76—77	24
7	$O_2N{-}C_6H_4{-}C(SCN){=}CH{-}NO_2$	120	24

Б. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОПРЯЖЕННЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Глава X

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Химическое строение нитроалкенов, в известной мере их высокая реакционная способность и многообразие химических превращений определяются рядом факторов, и в частности: 1) их про-

странственным строением, 2) распределением электронных плотностей, которое является результатом сопряжения нитрогруппы, кратных связей ароматических и гетероциклических ядер.

Строение непредельных нитросоединений исследовалось различными физическими и физико-химическими методами: рентгеноструктурного анализа, дипольных моментов, ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса, рефрактометрии, инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии, спектров комбинационного рассеяния света, полярографии.

Интересные результаты, обычно коррелирующиеся с данными эксперимента, дал метод молекулярных орбит МО КАО, которым были рассчитаны эффективные заряды на атомах, свободные валентности и порядки связей.

Особенное значение эти, правда недостаточно точные, данные приобретают при анализе соотношения между строением и свойствами в рядах непредельных нитросоединений.

1. Метод дипольных моментов

Изучение дипольных моментов непредельных нитросоединений дало ценные сведения об их строении (конфигурации и распределении электронных плотностей) и помогло в оценке их способности к реакциям с нуклеофильными и электрофильными реагентами. Систематически дипольные моменты непредельных нитросоединений не определялись.[1,2]

Исследованным впервые В. И. Васильевой, В. В. Перекалиным и В. Г. Васильевым[3] нитроалкенам и арилнитроалкенам (табл. 1) можно было в равной мере приписать копланарную (*цис*-, *транс*-) или некопланарную конфигурацию.

цис-Строение исключалось вследствие значительных стерических препятствий, возникающих в результате наложения в β-нитростироле и его производных атомов водорода бензольного кольца и кислорода нитрогруппы.

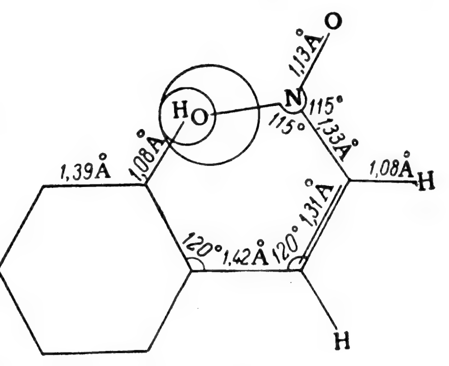


Рис. 1. *цис*-β-Нитростирол.

Так, в *цис*-β-нитростироле и его производных при общепринятых значениях углов и длин связей, указанных на рис. 1, расстояние между центрами атома водорода фенильной группы и атома кислорода нитрогруппы составляет всего лишь ~0,3 Å, и *цис*-форма может образоваться только при условии выведения (поворота) нитрогруппы из плоскости фенильного кольца.

Аналогична и геометрия α-фурил-β-нитроэтилена и его производных. Расстояние между центрами валентно не связанных

атомов водорода и кислорода составляет для *цис*-формы всего около 0,5 Å; атомы практически накладываются друг на друга (рис. 2).

Таблица 1

Экспериментальные значения дипольных моментов (в дебаях) для непредельных сопряженных нитросоединений

Формула	R—H		R—CH₃		
	№ соединения	μ	№ соединения	μ_1	$\mu - \mu_1$
$CH_2{=}CH\langle^{NO_2}_{H}$	I	3,41	—	—	—
$C_6H_5{-}CH{=}C\langle^{NO_2}_{R}$	II	4,51	IIa	4,14	—0,37
$H_3C{-}C_6H_4{-}CH{=}C\langle^{NO_2}_{R}$	III	5,00	IIIa	4,55	—0,45
$H_3CO{-}C_6H_4{-}CH{=}C\langle^{NO_2}_{R}$	IV	5,43	IVa	5,09	—0,34
$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}C\langle^{NO_2}_{R}$	V	7,61	Va	7,18	—0,43
$O_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}C\langle^{NO_2}_{R}$	VI	1,00	VIa	0,41	—0,59
$C_4H_3O{-}CH{=}C\langle^{NO_2}_{R}$	VII	5,00	VIIa	4,59	—0,41
$^{O_2N}_{H}\rangle C{=}CH{-}CH{=}C\langle^{NO_2}_{H}$	VIII	0,71	—	—	—
$^{O_2N}_{R}\rangle C{=}CH{-}C_6H_4{-}CH{=}C\langle^{NO_2}_{R}$	IX	1,05	IXa	1,65	+0,60
$^{O_2N}_{R}\rangle C{=}CH{-}C_6H_4{-}CH{=}C\langle^{NO_2}_{R}$	X	3,65	Xa	64,20	+0,55

Нарушение копланарности в результате выведения нитрогруппы из плоскости бензольного кольца должно затруднить энергетически выгодное π-сопряжение в β-нитростиролах и в α-фурил-β-нитроэтилене и приблизить их моменты к моментам алифатических нитросоединений, что не имеет места. Следовательно, предположение о некопланарности исследованных веществ также отпадает.

Близость измеренных дипольных моментов и векторных сумм моментов отдельных связей и отсутствие пространственных препятствий позволяют приписать β-нитростиролам *транс*-строение.

Так, рассчитанная векторная сумма моментов *n*-диметиламино-β-нитростирола (V) составляет: для *транс*-формы 6, 12D ($m_1=1,61$; $m_2=4,51$; $\Theta=0$); для *цис*-формы — 3,84D ($\Theta=120°$); экспериментальная величина $\mu=7,61D$ лучше согласуется с *транс*-формой.

Для *n*-нитро-β-нитростирола (VI) μ_1 равна: для *цис*-формы 7,28D ($m_1=4,01D$; $m_2=4,51D$; $\Theta=60°$); для *транс*-формы 0,50D ($\Theta=180°$); экспериментальное значение $\mu=1,00$.

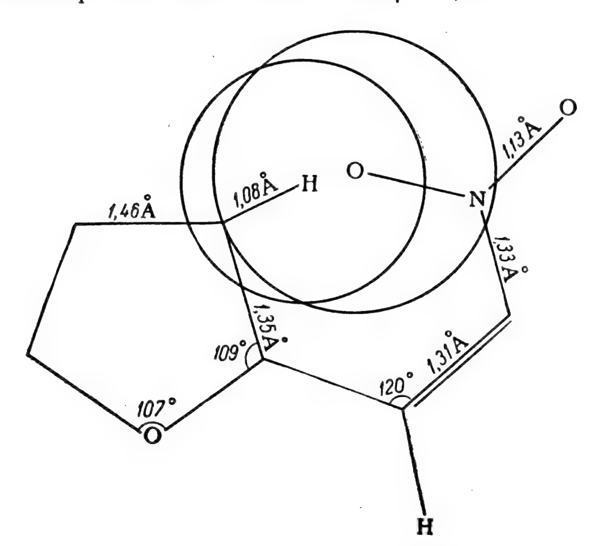


Рис. 2. *цис*-α-Фурил-β-нитроэтилен.

Для пространственного расположения нитровинильных групп относительно бензольного кольца в 1, 4-*бис*-(β-нитровинил)-бензоле (IX) имеются две возможности: *транс*- или *цис*-конфигурация.* Для *транс*-формы дипольный момент молекулы должен быть равен нулю вследствие полной компенсации моментов отдельных связей.

В случае же *цис*-положения нитровинильных групп небольшой дипольный момент молекулы должен появиться вследствие двух возможных причин: неполной компенсации моментов нитровинильных групп, т. е. их сложения под тупым углом, меньшим 180°, и большей полярности связи С—Н у α-атома углерода нитровинильной группы, что вызвано большим электронным пробелом (δ^+), чем полярность соответствующей связи у β-атома углерода.

* При неизменном *транс*-положении нитрогруппы и бензольного кольца относительно связи С=С, так как *цис*-положение этих групп исключено по изложенным выше причинам.

Следовательно, наличие у этого соединения небольшого момента (1,051D) говорит в пользу *цис*-положения нитровинильных групп относительно бензольного кольца, а также свидетельствует, что нитровинильная группа в отличие от нитрогруппы является не регулярной, т. е. вектор ее момента отклоняется от направления связи $C_{ap}—C_{\alpha}$.

По тем же соображениям, наличие у 1,4-динитробутадиена-1,3 момента $\mu=0,719D$ говорит в пользу его *цис*-строения.

Для нитровинильных групп 1,3-*бис*-(β-нитровинил)-бензола (X) возможны три конфигурации:

а *б* *в*

Направления моментов собственно нитрогрупп во всех трех случаях составляют 120°, так что если бы нитровинильная группа была регулярной, дипольный момент во всех трех случаях был бы равен 4,3D, т. е. дипольному моменту нитростирола (4,51D), уменьшенному примерно на 0,2D, как в случае *м*-динитробензола и нитробензола (3,8 против 4,01D). Однако, поскольку в действительности нитровинильная группа нерегулярна, можно отличить конфигурацию *а* от *б* и *в*. В случае *а* угол между соответствующими моментами должен быть меньше, в случае *б* — равен, а в случае *в* — больше 120°, а суммарный момент соответственно больше, равен и меньше оцененной выше величины 4,3D. Опытное значение $\mu=3,65D$ говорит, следовательно, в пользу структуры *в*.

Сопряжение нитрогруппы с двойной связью и ароматическим остатком вызывает появление добавочного момента молекулы — момента сопряжения μ_c, который, суммируясь векторно с суммой моментов отдельных связей (μ_l), должен дать наблюдаемый дипольный момент μ.

Дипольный момент нитроэтилена (3,41D), больший на 0,21D, чем у нитрометана (3,20D), возникает за счет π,π-сопряжения:

Как и следовало ожидать, дипольные моменты растут в ряду нитроэтилен (3,41D) < нитробензол (4,01D) < нитростирол (4,51D)

вследствие удлинения плеча сопряжения и увеличения числа π-электронов в сопряженной системе.

По тем же причинам дипольные моменты β-нитростиролов с нуклеофильными заместителями в пара-положении больше моментов соответствующих производных бензола (табл. 2).

Таблица 2

Величины дипольных моментов для производных β-нитростирола и стирола

$$R-C_6H_4-CH{=}CH-NO_2\ (\mu)$$

$$\text{и}\ R-C_6H_4-NO_2\ (\mu_1)$$

R	μ	μ_1	$\mu-\mu_1$
H	4,51	4,01	0,50
CH_3	5,00	4,44	0,56
CH_3O	5,43	4,75	0,68
$(CH_3)_2$	7,61	7,07	0,54

При исследовании дипольных моментов некоторых метильных гомологов β-нитростиролов и *бис*-(β-нитровинил)-бензолов (II^a—VI^a и VII^a) нами было установлено, что замещение метильной группой атома водорода у β-углерода-β-нитростиролов приводит к снижению дипольных моментов на ~0,4D (табл. 1).

В β-метил-β-нитростиролах вследствие наложения метильной группы (вандерваальсовский радиус равен ~2 Å) и водородного атома в орто-положении бензольного кольца, а также нитрогруппы нарушается копланарность молекул — бензольное кольцо, метилвинильная группа и нитрогруппа выходят из одной плоскости (поворот по осям $C_{ар}$—C_α и C_β—N — рис. 3).

Результатом нарушения копланарности является ослабление π-сопряжения в β-метил-β-нитростиролах с участием бензольного кольца, винильной и нитрогрупп; однако сохраняется менее эффективное π, σ-сопряжение С—Н-связей метильной группы и двойных связей винильного остатка.

Как известно, величины дипольных моментов являются результатом векторного сложения моментов отдельных полярных связей, групп и дипольного момента, появляющегося вследствие сопряжения. Поэтому ослабление сопряжения естественно приведет к понижению найденных дипольных моментов. Это понижение сложится из уменьшения: 1) поперечной составляющей момента до величины, лежащей между 4,5 и 3,21D (ослабление сопряжения нитрогруппы с остальной частью молекулы); 2) продольной составляющей момента (нарушение сопряжения винильной группы с бензольным кольцом, вызывающего уменьшение полярности стирольного остатка; μ=0,12D).

Одновременно сохранится компонент момента, обусловленного сопряжением С—Н-связей метильной группы и двойных связей этиленового остатка. Он должен быть не меньше момента пропилена (0,38D) и направлен по линии связи $C—CH_3$ с положительным концом на метильной группе.

В 1,4- и 1,3-*бис*-(β-нитро-β-метилвинил)-бензолах (IXa, Xa) роль πσ-сопряжения метильных групп с этиленовым остатком становится решающей; геометрия соединения (IXa) и (Xa) подобна

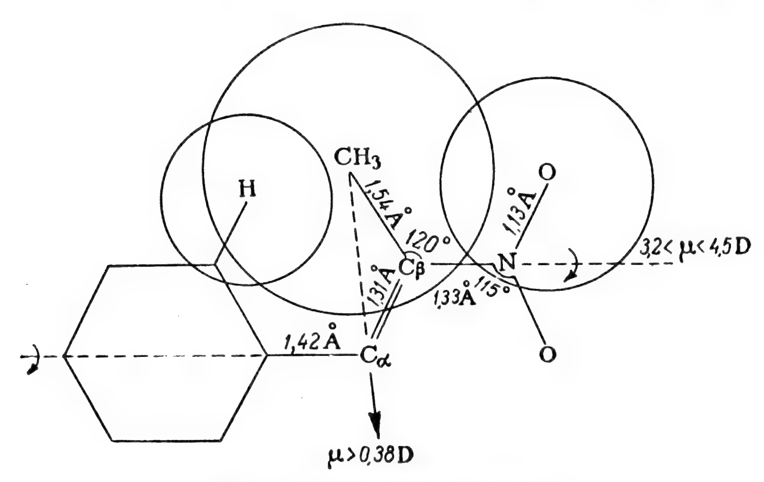


Рис. 3. β-Метил-β-нитростирол.

геометрии 1,4- и 1,3-*бис*-(β-нитровинил)-бензолов (IX, X), имеющих *цис*-конфигурацию относительно бензольного кольца. Поэтому сложение поперечных составляющих моментов нитровинильных групп дает наблюдаемый дипольный момент, естественно больший, чем у соединений IX и X (табл. 1):

H H
O_2N C C NO_2
C C
C C
H_3 H_3

Эти данные находятся в соответствии с результатами исследования спектров комбинационного рассеяния арилнитроалкенов.

У β-метильных гомологов β-нитростиролов и *бис*-(β-нитровинил)-бензолов вследствие нарушения копланарности и сопряжения наблюдалось понижение интенсивностей полос нитрогруппы, двойной связи и бензольного кольца.

Кажущееся несоответствие между понижением интенсивностей полос и повышением дипольных моментов в результате введения метильной группы к β-углеродному атому 1, 4- и 1, 3-*бис*-(β-нитровинил)-бензолов легко объясняется тем, что π, δ-сопряжение связи С—Н метильной группы и двойной связи, сказывающееся на величинах дипольных моментов, не отражается на интенсивностях полос спектров комбинационного рассеяния, зависящих преимущественно от π-сопряжения.

В β-бром-β-нитроалкенах вследствие значительного объема атомов брома (ковалентный радиус 1,14 Å, вандерваальсовский — 1,95 Å) становится невозможным копланарное строение; происходит поворот по осям $C_{ар} — C_{\alpha}$ и $C_{\beta} — N$, молекула становится некопланарной и сопряжение в ней нарушается (рис. 4).

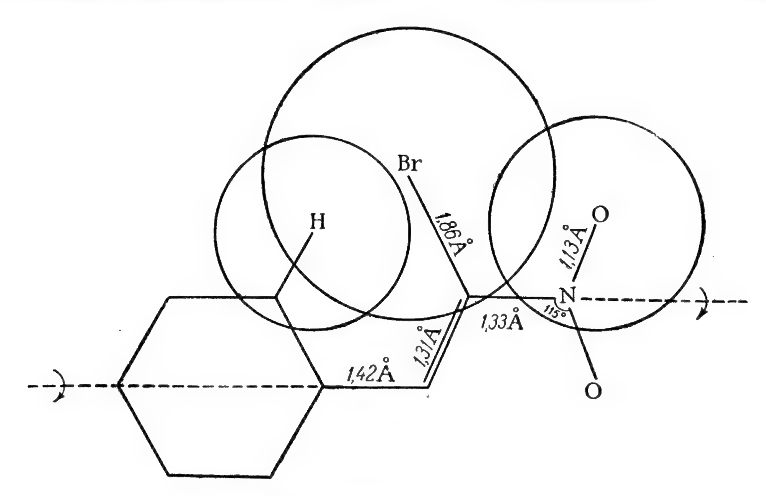


Рис. 4. β-Бром-β-нитростирол.

Дипольный момент β-бром-β-нитростирола (4,05D)[4] ниже момента нитростирола (4,51D), однако близок рассчитанному по векторной сумме связей (4,14D). Уменьшение момента, по-видимому, компенсируется за счет индуктивного эффекта атома брома.

2. Инфракрасные спектры

В ИК-спектрах непредельных нитросоединений[5, 6] частота антисимметричного валентного колебания сопряженной нитрогруппы лежит в области 1517 — 1530 $см^{-1}$, частота ее симметричного валентного колебания — в области 1338—1340 $см^{-1}$, полоса поглощения двойной связи расположена в пределах 1603—1657 $см^{-1}$, наиболее интенсивное поглощение деформационных колебаний=С—Н находится в области 950 $см^{-1}$. Разность частот антисимметричного и симметричного валентных колебаний нитрогруппы, являющаяся

характерной для мононитроалкенов, равна 180 *см*$^{-1}$. Следовательно, переход от sp^3-гибридизации к sp^2-гибридизации не сильно влияет на разность этих частот (табл. 3) [7].

Таблица 3

Инфракрасные спектры некоторых нитроалкенов *

№ соединения	Формула	Антисимметричное колебание группы NO_2	Симметричное колебание группы NO_2	Разность частот $\Delta\nu$	Колебание двойной связи C=C	Деформационное колебание связи =C—H	Растворитель
I	$CH_3—CH=CH—NO_2$	1517	1342	175	1657	945	$CHCl_3$
II	$O_2N—CH=CH—CH=CH—NO_2$	1530	1348	182	1618	980	$CHCl_3$
III	$C_6H_5—CH=CH—NO_2$	1520	1347	173	1640	970	$CHCl_3$
IV	$(o\text{-}NO_2)C_6H_4—CH=CH—NO_2$	1520	1348	172	1630	965	$CHCl_3$
V	$O_2N—C_6H_4—CH=CH—NO_2$	1523	1340	180	1603	965	$(CH_2Cl)_2$
VI	$O_2N—CH=CH—C_6H_4—CH=CH—NO_2$	1525	1338	187	1634	965	$CHCl_3$

* ИК- и УФ-спектры нитроалкенов и особенно бромнитроалкенов систематически исследованы Т. Я. Паперно, В. А. Городыским и Э. А. Лапицкой.

Замещение при β-углероде нитроалкенов атома водорода бромом приводит к увеличению частот антисимметричного и уменьшению частоты симметричного валентных колебаний нитрогруппы и значительному увеличению разности этих частот ($\Delta\nu=218\pm7$ *см*$^{-1}$). Частота валентных колебаний двойной связи понижается, что может быть связано с эффектом масс и уменьшением двоесвязанности.

Под влиянием брома (табл. 4) в соединениях I—IV максимум полосы антисимметричного колебания нитрогруппы расщепляется.

В соединениях VII, VIII обнаружены две полосы антисимметричного и две — симметричного колебаний нитрогруппы. Одна пара частот антисимметричного (1539 *см*$^{-1}$) и симметричного (1316 *см*$^{-1}$) колебания соответствует нитрогруппе при двойной связи (разность их частот для соединения VIII равна 223 *см*$^{-1}$). Другая пара частот антисимметричного (1535 *см*$^{-1}$) и симметричного (1355 *см*$^{-1}$) колебания ($\Delta\nu=180$ *см*$^{-1}$) отвечает нитрогруппе, связанной с бензольным ядром (I).

Следовательно, присутствие брома проявляется преимущественно в индуктивном влиянии на нитрогруппу при двойной связи.

Влияние брома на характер силовой постоянной не изменяется, соответственно, при переходе от нитроалкенов к бромнитроалкенам и от нитроалканов к бромнитроалканам [8].

Таблица 4

Инфракрасные спектры бромнитроалкенов

№ соединения	Формула	Антисимметричное колебание группы NO_2	Симметричное колебание группы NO_2	Разность частот $\Delta\nu$	Колебание двойной связи C=C	Деформационное колебание связи =C—H	Растворитель
I	$CH_3CH{=}C(NO_2)Br$	1545 1533	1321	221 249	1634	930	$CHCl_3$
II	$CH_3CH_2CH{=}C(NO_2)Br$	1542 1530	1322	220 208	1620	950	$CHCl_3$
III	$CH_3(CH_2)_2CH{=}C(NO_2)Br$	1575 1545 1530	1325	250 220 205	1622	960	$CHCl_3$
IV	$(CH_3)_2CHCH{=}C(NO_2)Br$	1543 1530	1325	218 205	1623	950	$CHCl_3$
V	$O_2N(Br)C{=}CH{-}CH{=}C(NO_2)Br$	1540	1312	228	1597	952	Масло
VI	$C_6H_5CH{=}C(NO_2)Br$	1540	1312	222	1604	960	$CHCl_3$
VII	$NO_2{-}C_6H_4{-}CH{=}C(NO_2)Br$ (нитрогруппа в орто-положении)	1539 1535	1316 1355	223 180	1617	958	$CHCl_3$
VIII	$O_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}C(NO_2)Br$	1540 1523	1315 1348	225 175	1598	954	$CHCl_3$
IX	$O_2N(Br)C{=}CH{-}C_6H_4{-}CH{=}C(NO_2)Br$	1515	1304	211	1603	960	$CHCl_3$

3. Ультрафиолетовые спектры

Нитроалкены в электронных спектрах поглощения имеют две полосы поглощения (табл. 5): одну интенсивную с $\varepsilon=10^5$ и $\lambda=210$ *ммк*, обусловленную π,π-переходом, и другую малоинтенсивную, отнесенную к запрещенному π,π-переходу в области 280 *ммк*. Как отмечалось ранее [9–12], вследствие эффекта сопряжения с двойными связями и бензольным ядром полоса,

соответствующая π, π-переходу, смещается в длинноволновую область (ср. I, II и III).

Введение нитрогруппы в пара-положение бензольного ядра нитростирола не изменяет характера спектра (IV). В соединении (VI) максимум полосы поглощения смещен в длинноволновую область с сохранением аддитивности по коэффициенту экстинкции (III — ε=16500, VI — ε=34114).

Таблица 5

Ультрафиолетовые спектры поглощения нитроалкенов

№ соединения	Формула	Коэффициент поглощения ε	Длина волны $\lambda_{макс}$, *ммк*	Энергия перехода E_1, *ккал*	Растворитель
I	$CH_3CH{=}CH{-}NO_2$	9 400 * 9 700	229 * 235	121,6	Этанол
II	$O_2N{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NO_2$	17 489	282	101,4	Диоксан
III	$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}NO_2$	9 500 * 16 500	227 * 309	92,5	Этанол
IV	$O_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}NO_2$	22 920	310	92,2	Диоксан
V	$C_6H_4(NO_2){-}CH{=}CH{-}NO_2$	15 472	298	94,7	Диоксан
VI	$O_2N{-}CH{=}CH{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}NO_2$	34 114	348	81,9	Дихлорэтан

* Полоса поглощения с максимумом в области 220—230 *ммк* при снятии спектров в диоксане не появляется вследствие значительного поглощения в коротковолновой области растворителя.

Этиленовые остатки не нарушают взаимодействия нитрогрупп с ароматическим кольцом: положение длинноволновой полосы поглощения в ряде арилнитроалкенов по сравнению с нитробензолом и соответствующими его производными смещено в видимую область.

Введение брома в молекулы нитроалкенов приводит к значительному сближению электронных уровней, соответствующему батахромному смещению длинноволновой полосы поглощения и уменьшению энергии перехода для длинноволнового максимума.

С увеличением длины цепи влияние брома на сопряжение уменьшается; так, для 1,4-динитробутадиена-1,3 (II, табл. 5) и 1,4-динитро-1,4-дибромбутадиена-1,3 (V, табл. 6) разница энергий перехода равна 18,3 *ккал/моль*, а для 1, 4-*бис*-(β-нитровинил)-бензола (VI, табл. 5) и 1, 4-*бис*-(β, β-нитробромвинил)-бензола (IX, табл. 6) — 2,5 *ккал/моль*.

Таблица 6

Ультрафиолетовые спектры поглощения бромнитроалкенов

№ соединения	Формула	Коэффициент поглощения ε	Длина волны $\lambda_{макс}$, *ммк*	Энергия перехода *E*, *ккал*	Растворитель
I	$CH_3CH{=}C(NO_2)Br$	4 000 4 800	225 269	106,3	Этанол
II	$CH_3CH_2CH{=}C(NO_2)Br$	3 328	270	105,9	Диоксан
III	$CH_3CH_2CH_2CH{=}C(NO_2)Br$	3 483	274	104,3	Диоксан
IV	$(CH_3)_2CHCH{=}C(NO_2)Br$	4 328	274	104,3	Диоксан
V	$(O_2N)(Br)C{=}CHCH{=}C(NO_2)Br$	13 882	344	83,1	Диоксан
VI	$C_6H_5{-}CH{=}C(NO_2)Br$	8 700 12 000	226 324	88,2	Этанол
VII	$O_2N{-}C_6H_4{-}CH{=}C(NO_2)Br$	15 501	322	88,8	Диоксан
VIII	$C_6H_4(NO_2){-}CH{=}C(NO_2)Br$ (мета-O_2N)	11 906	310	92,2	Диоксан
IX	$(O_2N)(Br)C{=}CH{-}C_6H_4{-}CH{=}C(NO_2)Br$	25 537	360	79,4	Диоксан

4. Интенсивности спектров комбинационного рассеяния света

Весьма важным является вопрос о месте непредельных нитросоединений среди других веществ с двойными связями, активированными электрофильными группами (нитрильной, карбонильной, карбоксильной, сульфоновой и др.).

Следовало избрать достаточно объективный метод, дававший возможность сравнительно оценить взаимное влияние кратных связей и электрофильных заместителей и хотя бы качественно сопоставить распределение электронных плотностей в нитроалкенах.

С этой целью Я. С. Бобовичем и В. В. Перекалиным[13] были впервые исследованы интенсивности полос спектров комбинационного рассеяния различных производных этилена и стирола.

Неоднократно предпринимались попытки установления сравнительного влияния различных замещающих групп (электрофильных и нуклеофильных) на химическое строение органических соединений.

Использовались методы как химического, так и физического эксперимента, причем объектами исследования являлись преимущественно ароматические производные.

Известны ряды заместителей, установленные по скоростям нитрования замещенных бензола или скоростям нуклеофильного обмена галогена в различных галогенопроизводных бензольного ряда; по величинам дипольных моментов производных метана и бензола; по размерностям ядерного магнитного параметра, характеризующего электронные плотности у орто-, мета- и пара-углеродных атомов в различных бензольных монозамещенных; значениям константы Гаммета, типичной для заместителей, связанных с бензольным кольцом, и т. д.

Однако метод интенсивностей полос комбинационного рассеяния, в особенности для сравнительной оценки состояния двойных связей в этиленовых остатках под влиянием различных заместителей, систематически не применялся.

Интенсивности линий комбинационного рассеяния резко изменяются от сопряжения и могут быть использованы для его оценки. Будучи характеристичными, они, в отличие от ультрафиолетовых полос, позволяют судить о локальных изменениях электронного облака, а не всей молекулы в целом. Интенсивности полос двойной связи и бензольного кольца в зависимости от природы и расположения замещающих групп и длины сопряженной цепочки отражают их участие в π-электронном взаимодействии.

В табл. 7 приведены частоты колебаний и интенсивности колебаний двойной связи и антисимметричного колебания бензольного кольца различных производных этилена и стирола.

В обоих рядах нитрогруппы по сравнению с другими заместителями оказывают наибольшее влияние на электронные облака двойной связи и бензольного ядра. Поэтому π-электронное взаимодействие в непредельных нитросоединениях по сравнению с другими веществами, содержащими активные двойные связи, выражено наиболее ярко.

Интенсивности полос спектров комбинационного рассеяния были также широко использованы для исследования строения непредельных нитросоединений.[14]

Следует отметить изменение в весьма широких пределах (до 2 порядков) интенсивности линий в зависимости от строения исследованных веществ. Для одних и тех же молекул особенно сильным изменениям подвержены интенсивности антисимметричного колебания бензольного ядра.

Таблица 7

Частоты ($см^{-1}$), интенсивности (в единой произвольной шкале) спектров комбинационного рассеяния некоторых непредельных нитросоединений

№ соединения	Формула	Колебание связи C=C	Антисимметричное колебание бензольного кольца
I	$(CH_3)_2CHCH{=}CH_2$	1660 (0,023)	—
II	$CH_3CH_2CH_2CH{=}CH{-}NO_2$	1650 (0,187)	—
III	$CH_3C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2^*$	1590 (0,11)	—
IV	$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N^{**}$	1590 (0,044)	—
V	$CH_2{=}CH{-}C({=}O){-}OC_2H_5$	1610 (0,040)	—
VI	$CH_2{=}CH{-}C({=}O){-}CH_3$	1600 (0,036)	—
VII	$CH_2{=}CH{-}CH{=}O$	1605 (0,030)	—
VIII	$(C_2H_5)_3Si{-}CH{=}CH_2$	1590 (0,023)	—
IX	$CH_2{=}CH{-}S(\rightarrow O)_2{-}CH_3$	1595 (0,020)	—
X	$CH_2{=}CH{-}P({=}O)(OC_2H_5)_2$	1595 (0,015)	—
XI	$C_6H_5{-}CH{=}CH_2$	1640 (0,42)	1610 (0,30)
XII	$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}NO_2$	1630 (4,3)	1600 (2,4)
XIII	$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}S(\rightarrow O)_2{-}OCH_3$	1610 (1,3) ***	
XIV	$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}S(\rightarrow O)_2{-}Cl$	1620 (3,3)	1590 (0,8)

* Частота колебания тройной связи C≡C равна 2235 $см^{-1}$; $I_{C\equiv C}$=0,15.

** Частота колебания тройной связи C≡N равна 2225 $см^{-1}$; $I_{C\equiv N}$=0,075. В соединении CH_3CN аналогичные величины равны соответственно 2250 $см^{-1}$ и 0,026.

*** Линии колебания связи C=C и бензольного кольца плохо или совсем не разрешаются. Дается их суммарная интенсивность.

№ соединения	Формула	Колебание связи C=C	Антисимметричное колебание бензольного кольца
XV	C_6H_5—CH=CH—C(=O)—CH_3	1580 (3,5) *	
XVI	C_6H_5—CH=CH—C(=O)—OC_2H_5	1620 (2,0)	1580 (1,0)
XVII	C_6H_5—CH=CH—CH=O	1615 (2, 6) *	
XVIII	C_6H_5—CH=CH—C≡N	1610 (2,0) *	
XIX	C_6H_5—CH=CH—C(=O)—NH_2	1620 (1,0)	1570 (0,7)
XX	C_6H_5—CH=CH—P(=O)$(OH)_2$	1600 (1,0—1,5) *	

* Линии колебания связи C=C и бензольного кольца плохо или совсем не разрешаются. Дается их суммарная интенсивность.

Из приведенных в табл. 8 данных по интенсивности полос бензольного ядра, двойной связи и нитрогрупп некоторых непредельных нитросоединений и родственных им веществ следует:

1. Непредельные нитросоединения представляют собой единую сопряженную систему. В алкенах нитрогруппа сопряжена с двойной связью, а в арилнитроалкенах в сопряжении участвуют нитрогруппы, двойная связь и бензольное ядро, что проявляется в еще более резком увеличении интенсивности линий спектров, по сравнению с соединениями, не содержащими одновременно этих трех остатков. Нуклеофильные заместители, находящиеся в параположении бензольного кольца (метильная и метоксильная группы), благоприятствуют сопряжению (IX и XII).

2. В пара-динитродивинилбензолах (XVI и XVII) сопряжение резко возрастает в сравнении с соответствующими мета-изомерами (XIX и XX) и мононитроалкенами (VI и VII), хотя в XV и XVII следовало бы ожидать ослабления линий вследствие наличия в молекулах противоположно направленных сопряженных систем.

3. Метильные группы при этиленовом углероде, связанном с нитрогруппой, ослабляют сопряжение, по-видимому, вследствие нарушения копланарности молекулы (сравнить интенсивности полос нитрогруппы, бензольного кольца и двойной связи в соединениях VI, IX, XII, XIV и соответственно в VII, X, XIII и XV).

4. Степень деполяризации полносимметричного колебания нитрогруппы для большинства соединений заключена в пределах 0,22—0,43. Сопоставление соединений XII и XI, для которых $I_1=40$, $\rho_1=0{,}39$ и $I_2=5$, $\rho_2=0{,}42$, соответственно, свидетельствует о том, что введение в цепь двойной углерод-углеродной связи приводит не к простому удлинению одной из осей эллипсоида $\frac{\partial\alpha}{\partial q}$ нитрогрупп, а к одновременному удлинению всех его осей, т. е. к существенному изменению формы эллипсоида. В молекулах, отличающихся благоприятными условиями для сопряжения, линия колебания бензольного кольца становится отчетливо поляризованной (в случае соединения XII степень деполяризации этой линии равна 0,38). Последний факт, казалось бы, свидетельствует об изменении формы «антисимметричного» колебания кольца в результате сопряжения связей.

Метод интенсивностей спектров комбинационного рассеяния был с успехом применен для исследования строения нитробутадиенов.[15]

По сравнению с мононитроалкенами, мононитроарилалкенами и динитродивинилбензолами, для которых типично одно направление сопряжения, моно- и динитробутадиеновая система, связанная с метильными и фенильными группами, создает новые возможности пространственного строения и усложняет характер сопряжения в молекулах (табл. 9).

Сравнение спектров соединений I—III показывает, что коэффициенты интенсивности колебания групп NO_2 и C=C имеют самые низкие значения для первого из них. В соединении II коэффициенты возрастают приблизительно в 5 и 12 раз соответственно, что связано с увеличением степени сопряжения. При переходе от II к III происходит ослабление интенсивности спектра, по-видимому, вследствие пространственных затруднений для метильных и нитрогрупп, вне зависимости от их *цис-* или *транс*-расположения. *цис-цис*-Изомер (Va) и *транс-транс*-изомер (Vб) 1,4-динитро-2,3-дифенилбутадиена-1,3 резко различаются по химическим и физическим свойствам; более устойчивый *транс-транс*-изомер имеет менее затрудненное пространственное расположение групп, чем *цис-цис*-изомер. Следовательно, сопряжение осуществляется в нем более полно.

Из приведенных в табл. 9 данных видно, что спектр *цис-цис*-изомера (Va) гораздо менее интенсивен, чем спектр *транс-транс*-изомера (Vб). Именно по этой причине линию колебания нитрогруппы в первом соединении, находящуюся на фоне относительно интенсивной полосы растворителя, не удалось зарегистрировать.

В спектре *транс-транс*-изомера и тем более в спектре *цис-цис*-изомера коэффициенты интенсивности линий заметно уступают тем же величинам в спектре модельного соединения — нитростирола (IV), что свидетельствует о пространственных затруднениях в обоих изомерах.

Таблица 8

Частоты ($см^{-1}$), интенсивности (в единой произвольной шкале) и степени деполяризации сопряженных нитросоединений

№ соединения	Формула	Антисимметричное колебание кольца	Колебание двойной связи C=C	Симметричное колебание группы NO_2	Антисимметричное колебание группы NO_2
I	CH_3—NO_2	—	—	1380 + 1400 (0,02; $\rho = 0,32$)	1555 (0,005; $\rho = 0,74$)
II	$CH_3CH_2CH_2CH=CH$—NO_2	—	1650 (0,187)	1340 (0,36)	1510 (0,054)
III	$(CH_3)_2CHCH=CH$—NO_2	—	1650	1340 (0,38)	1510 (0,042)
IV	C_6H_5—NO_2	1600 (0,16; $\rho = 0,55$)	—	1345 (0,75; $\rho = 0,22$)	1510 (0,04; $\rho = 0,72$)
V	C_6H_5—$CH=CH_2$	1610 (0,3; $\rho = 0,55$)	1640 (0,42; $\rho = 0,28$)	—	—
VI	C_6H_5—$CH=CH$—NO_2	1600 (2,4; $\rho = 0,43$)	1630 (4,3; $\rho = 0,35$)	1320 (9; $\rho = 0,32$)	?
VII	C_6H_5—$CH=C(CH_3)$—NO_2	1660 (1,3)	1660 (2,3)	1325 (4,3)	?
VIII	H_3C—C_6H_4—NO_2	1600 (0,41)	—	1340 (1,5; $\rho = 0,32$)	?
IX	H_3C—C_6H_4—$CH=CH$—NO_2	1620 (4,1)	1640 (4,2)	1335 (10,6)	1510 (0,9)
X	H_3C—C_6H_4—$CH=C(CH_3)$—NO_2	1615 (2,6)	1660 (3,7)	1320 (7,3)	?
XI	C_2H_5O—C_6H_4—NO_2	1600 (1; $\rho = 0,50$)	—	1340 (5; $\rho = 0,42$)	1500 (0,2; $\rho = 0,50$)

XII	$H_3CO-C_6H_4-CH{=}CH-NO_2$	1600 (19; ρ = 0,38)	1625 (10; ρ = 0,30)	1325 (40; ρ = 0,39)	1500 (3,7)
XIII	$H_3CO-C_6H_4-CH{=}C(CH_3)-NO_2$	1590 (10)	1640 (10)	1305 (26)	?
XIV	$O_2N-C_6H_4-CH{=}CH-NO_2$	1590 (4,1)	1630 (4,8)	1335 (3,4)	1510 (0,45)
XV	$O_2N-C_6H_4-CH{=}C(CH_3)-NO_2$	1600 (3)	1665 (3)	1345 (2,8)	?
XVI	$O_2N-HC{=}HC-C_6H_4-CH{=}CH-NO_2$	1610 (50; ρ = 0,41)	1625 (18; ρ = 0,39)	1335 (16; ρ = 0,36)	1510 (2,8)
XVII	$O_2N-C(CH_3){=}HC-C_6H_4-CH{=}C(CH_3)-NO_2$	1610 (25; ρ = 0,49)	1660 (11; ρ = 0,43)	1325 (14; ρ = 0,43)	1515 (0,7)
XVIII	$O_2N-C_6H_4-NO_2$ (meta)	1595 (0,14)	—	1340 (0,4)	1520 (0,13)
XIX	$O_2N-HC{=}HC-C_6H_4-CH{=}CH-NO_2$ (meta)	1595 (3,56)	1630 (5,4)	1340 (8)	1510 (1,0)
XX	$O_2N-C(CH_3){=}CH-C_6H_4-CH{=}C(CH_3)-NO_2$ (meta)	1610 (1,3)	1665 (2,8)	1325 (3,5)	1510 (0,20)

Частоты (*см*$^{-1}$), интенсивности (в единой произвольной шкале) спектров комбинационного рассеяния некоторых нитродиалкенов

№ соединения	Формула	Антисимметричное колебание бензольного кольца	Колебание двойной связи C=C	Полносимметричное колебание группы NO_2
I	$CH_3CH_2CH_2CH{=}CH{-}NO_2$	—	1650 (10,13)	1340 (0,33)
II	$O_2N{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NO_2$	—	1625 (1,6)	1355 (1,5)
III	$O_2N{-}CH{=}C{-}C{=}CH{-}NO_2$ | | H_3C CH_3	—	1615 (0,5)	1350 (0,7)
IV	$C_6H_5CH{=}CH{-}NO_2$	1660 (2,0)	1630 (3,5)	1320 (7,5)
Va	C_6H_5 H \ / O_2N C=C \ / \ C=C NO_2 / \ H C_6H_5 *цис-цис*-Изомер	1600 (0,6) **		*
Vб	C_6H_5 NO_2 \ / H C=C \ / \ C=C H / \ O_2N C_6H_5 *транс-транс*-Изомер	1585 (2,6)	1615 (0,9)	1345 (3,4)
VI	$CH_2{=}C{-}C{=}CH{-}NO_2$ | | H_5C_6 C_6H_5	1585 (1,5) **	—	1340 (3)
VII	O_2N NO_2 \ / $C{=}CH{-}CH{=}C$ / \ H_5C_6 C_6H_5 *цис-цис*- и *транс-транс*-Изомеры ***	1580 (6)	1620 (18)	1335 (15)
VIII	$C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}C{-}NO_2$ | C_6H_5	1585 (4)	1600 (4)	1315 (11)

* Линию обнаружить не удалось.

** Линии, соответствующие каждому из колебаний, близко совпадают по положению и поэтому не разрешаются прибором.

*** Коэффициенты интенсивностей обоих изомеров совпадают, что, возможно, связано с одинаковым характером их сопряжения.

Таблица 10

Частоты (*см*$^{-1}$), интенсивности (в единой произвольной шкале) спектров комбинационного рассеяния производных бромнитроалкенов

№ соединения	Формула	Колебание двойной связи C=C	Симметричное колебание группы NO_2
I	$CH_3(CH_2)_2CH=C(NO_2)H$	1650 (0,125)	1340 (0,33)
II	$CH_3(CH_2)_2CH=C(NO_2)Br$	1605 (0,13)	1310 (0,28)
III	$O_2N(H)C=CH-CH=C(NO_2)H$	1625 (1,8)	1335 (1,6)
IV	$O_2N(Br)C=CH-CH=C(NO_2)Br$	1595 (7,2)	1315 (3,2)
V	$C_6H_5CH=C(NO_2)H$	1600—1630 (5,5)	1320 (5,5)
VI	$C_6H_5CH=C(NO_2)Br$	1590 (6,5)	1305 (5,5)
VII	$H_3C-C_6H_4-CH=C(NO_2)H$	1620—1640 (8,5)	1337 (7,7)
VIII	$H_3C-C_6H_4-CH=C(NO_2)Br$	1595 (15,5)	1305 (10)
IX	$O_2N-C_6H_4-CH=C(NO_2)H$	1590—1630 (7,0)	1335 (3,5) 1305 (1,7)
X	$O_2N-C_6H_4-CH=C(NO_2)Br$	1585—1600 (8,5)	1345 (2,6)
XI	$O_2N-C_6H_4-CH=C(NO_2)H$	1630 (2,7)	1340 (4,0)
XII	$O_2N-C_6H_4-CH=C(NO_2)Br$	1600 (2,7)	1305 (1,8)
XIII	$O_2N(H)C=CH-C_6H_4-CH=C(NO_2)H$	1610—1660 (68)	1335 (16,8)
XIV	$O_2N(Br)C=CH-C_6H_4-CH=C(NO_2)Br$	1595 (84)	1305 (30)

Нарушение копланарности не связано только с поворотом вокруг единичной связи C—C в бутадиеновой системе, так как в этом случае коэффициенты интенсивности в исследованных (Va и Vб) и модельном соединениях (IV) были бы одинаковы.

Устранение пространственных затруднений достигается также взаимным поворотом бензольных колец (угол поворота колец разный для каждого изомера).

По-видимому, существенную роль играют также и пространственные затруднения для нитрогрупп, устраняемые их самостоятельным поворотом вокруг связи C—N.

Для соединений VII и VIII типично сопряжение с участием нитрогруппы, двойных связей и бензольного кольца, что подтверждается резким возрастанием коэффициентов интенсивности полос спектра (по сравнению соответственно с Va, Vб и VI).

Спектры комбинационного рассеяния β-бром-β-нитроалкенов[16] по сравнению со спектрами нитроалкенов характеризуются рядом особенностей, связанных с присутствием в них атома брома (табл. 10):

1) частота симметричного колебания нитрогрупп в них меньше на ~25 *см*$^{-1}$;

2) полосы колебания бензольного ядра и двойной связи сливаются, по-видимому, вследствие смещения последней полосы в сторону меньших частот (ср. V и VI, VII и VIII);

3) как и в их спектрах, в спектре 1-(*п*-нитрофенил)-2-нитро-2-бромэтилена (X) обнаруживаются две полосы симметричного колебания нитрогруппы, одна с частотой, характерной для ароматической нитрогруппы (1305 *см*$^{-1}$), другая с частотой, близкой к нитроалкенам (1335 *см*$^{-1}$);

4) коэффициент интенсивностей полос бромнитроалкенов, как правило, выше тех же величин в спектрах нитроалкенов. Например, в 1,4-динитро-1,4-дибромбутадиене-1,3 (IV) по сравнению с III интенсивность полосы колебания двойной связи возрастает в четыре раза, а переход от I к II увеличивает частоту колебания нитрогруппы в девять раз.

Отмеченные особенности спектров непредельных бромнитросоединений связаны преимущественно с локальным индуктивным взаимодействием атома брома с соседними двойной связью и нитрогруппой, заключающимся в последнем случае в *p, d*-сопряжении неподеленной пары электронов кислорода нитрогруппы с вакантными *d*-орбитами электрофильного атома брома.

5. Кинетические исследования

Кинетические исследования реакции присоединения барбитуровой кислоты к арилнитроалканам показали, что замещенные в бензольном кольце производные β-нитростирола располагаются в ряд по

убывающей активности на величину электронного пробела у углерода винильного остатка (табл. 11).[17]

Таблица 11

Влияние заместителей на скорость реакции взаимодействия барбитуровой кислоты с производными β-нитростирола (по М. Камле)

$$O_2N{-}CH{=}CH{-}C_6H_4R \;+\; H_2C\begin{matrix}CO{-}NH\\ OC{-}NH\end{matrix}\!\!>\!CO \;\longrightarrow\; O_2N{-}CH_2{-}\underset{C_6H_4R}{CH}{-}HC\begin{matrix}CO{-}NH\\ OC{-}NH\end{matrix}\!\!>\!CO$$

№ п. п.	R	$K_{найд}$	$K_{расч}$
1	H	8,48±0,15	77,4±1,3
2	4-$(CH_3)_2N$	1,52±0,07	13,9±0,6
3	4-CH_3O	4,60±0,20	42,0±1,8
4	3, 4-$CH_2<^{O-}_{O-}$	4,86±0,09	44,4±0,8
5	4-Cl	11,63±0,21	106,2±1,9
6	3-NO_2	20,7±0,42	188,5±3,8
7	4-NO_2	30,5±0,71	279,0±6,4

Интересно также влияние нитровинильной группы на распределение электронных плотностей в ароматическом кольце.

Сопряжение нитровинильной группы с ароматическим кольцом должно привести к стабилизации его орто- и пара-положений. Значит, при нитровании β-нитростирола следовало ожидать преобладания мета-изомера, однако в действительности преимущественно образуются орто- и пара-изомеры — так же как и при нитровании фенилнитроэтана[18] (табл. 12).

Таблица 12

Выход продуктов нитрования в зависимости от строения нитрующего соединения

№ п. п.	Исходное вещество	Выход изомеров при нитровании, вес. %		
		пара	орто	мета
1	$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}NO_2$	67	30	2
2	$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}NO_2$	52	34	13
3	$C_6H_5{-}NO_2$	~1	~5	~90

Для объяснения этого факта можно допустить, что при нитровании β-нитростирола происходит нарушение сопряжения нитрогруппы с бензольным кольцом, связанное, например, с образованием комплекса за счет двойной связи и иона нитрония.

В то же время в соответствии с развитыми представлениями подвижность галогена в *о*- и *п*-хлор-β-нитростиролах, так же как и в *о*- и *п*-хлорнитробензолах, будет выше подвижности галогена в мета-изомере[19] (табл. 13), что было показано на примере конденсации пиперидина с названными хлорнитростиролами.

Таблица 13

Выход продуктов аминирования в зависимости от положения галогена в β-нитростироле

$$\langle H \rangle N\text{—}H + Cl\text{—}R \longrightarrow \langle H \rangle N\text{—}R$$

№ п. п.	Исходное вещество	Полученное вещество	Выход, вес. %
1	*о*-Cl-C_6H_4—CH=CH—NO_2	*о*-($\langle H \rangle N$)-C_6H_4—CH=CH—NO_2	13
2	Cl—C_6H_4—CH=CH—NO_2	$\langle H \rangle N$—C_6H_4—CH=CH—NO_2	8
3	*м*-Cl-C_6H_4—CH=CH—NO_2	—	0

ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. Freeman, W. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1712 (1957).
2. T. Mead, L. Clapp, J. Org. Chem., **23**, 921 (1958).
3. В. Н. Васильева, В. В. Перекалин, В. Г. Васильев, ЖОХ, **31**, 2171 (1961).
4. В. Н. Васильева, В. В. Перекалин, В. Г. Васильев, ЖОХ, **31**, 2175 (1961).
5. J. Broun, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6341 (1955).
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, 1963.
7. В. И. Словецкий, В. А. Шляпочников, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, Изв. АН СССР. ОХН, **1961**, № 4, 330.
8. В. И. Словецкий, А. А. Файнзильберг, В. И. Гулевская, С. С. Новиков, Изв. АН СССР. ОХН, **1961**, № 4, 683.
9. E. A. Braude, E. R. Jones, G. G. Rose, J. Chem. Soc., **1947**, 1104.
10. M. Kamlet, D. Glover, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5696 (1955).
11. J. P. Freeman, T. E. Stevens, J. Org. Chem., **23**, 136 (1958).
12. N. Cromwell с сотр., J. Am. Chem. Soc., **71**, 3337 (1949),

13. Я. С. Бобович, В. В. Перекалин, ДАН СССР, **127**, 1239 (1959).
14. Я. С. Бобович, В. В. Перекалин, ДАН СССР, **121**, 1028 (1958).
15. Я. С. Бобович, Э. С. Липина, В. В. Перекалин, ЖСХ, **5**, 546 (1964).
16. Я. С. Бобович, В. В. Перекалин, А. С. Сопова, ЖСХ, **7**, 48 (1966).
17. M. Kamlet, D. Glover, J. Am. Chem., **78**, 4556 (1956).
18. J. Baker, I. Wilson, J. Chem. Soc., **1927**, 842.
19. N. Campbell и сотр., J. Chem. Soc., **1940**, 446.

Глава XI

ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ С СОПРЯЖЕННЫМИ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

Пожалуй, ни одна область химических превращений непредельных нитросоединений не подвергалась столь всестороннему исследованию, как реакция их восстановления.

Эта реакция стала возможной в результате классических исследований Н. Н. Зинина, посвященных восстановлению нитропроизводных в аминосоединения.

Первые исследования по восстановлению непредельных нитросоединений завершились разработкой способов превращения в различные классы органических веществ (см. схему).

На протяжении почти векового периода для этих целей было использовано большинство известных методов восстановления. При восстановлении нитроалкенов усилия были направлены преимущественно на синтез нитроалканов. β-Нитростирол и его многочисленные замещенные восстанавливались с целью синтеза жирноароматических аминов. Иногда удавалось остановить восстановление на стадии образования альд- или кетоксимов, легко превращаемых в реакционной массе в соответствующие альдегиды или кетоны.

Гетероциклизация некоторых арилнитроалкенов явилась неожиданным следствием их восстановительных превращений.

Внимание исследователей к реакции восстановления непредельных нитросоединений, в особенности арилнитроалкенов, объясняется прежде всего важным фармакологическим значением некоторых соединений ряда фенилнитроэтилена (бензедрина, мецкалина и др.).

1. Восстановление амальгамой натрия и алюминия

Первые опыты по восстановлению β-нитростирола были проведены в 1873 г. П. Алексеевым[1], получившим при действии амальгамы натрия жидкий продукт, свойства которого не были исследованы, а строение не установлено. Более поздние попытки[2]

Схема превращений непредельных нитросоединений

Исходное соединение: $R{-}C(R'){=}C(R''){-}NO_2$

$$R{-}\underset{R'}{C}{=}\underset{R''}{C}{-}NO_2$$

1. NH_4HS, C_5H_5N, 180° C → $R{-}CH_2{-}CONH_2$

2. $Fe + CH_3COOH$, 80° C →

H_2C, O, O, N, H

3. $LiAlH_4$, $LiBH_4$, $NaBH(OCH_3)_3$, −40—70° C, PtO_2 → $R{-}\underset{R'}{CH}{-}\underset{R''}{CH}{-}NO_2$

   $\xrightarrow{R-C(R')=C(R'')-NO_2}$ $R{-}\underset{R'}{CH}{-}\overset{NO_2}{\underset{R''}{C}}{-}\overset{R}{\underset{R'}{C}}{-}\overset{NO_2}{CH}{-}R''$

4. $Al{-}Hg$, $Zn + CH_3COOH$, $Fe + HCl$, $LiAlH_4$, 0° C, H_2, $Pd{-}C$, C_5H_5N → $R{-}\underset{R'}{CH}{-}\underset{R''}{C}{=}NOH$

   $\xrightarrow{Fe + HCl \text{ (избыток)}}$ $R{-}\underset{R'}{CH}{-}\underset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R''$

   $\xrightarrow{Na{-}Hg,\ CH_3COOH}$ $R{-}\underset{R'}{CH}{-}\underset{R''}{CH}{-}NH_2$

5. $LiAlH_4$, 35° C, H_2, Pt (давл.), H_2, Pd, H_2SO_4, CH_3COOH, электролитическое восстановление → $R{-}\underset{R'}{CH}{-}\underset{R''}{CH}{-}NH_2$

6. H_2, Pd, C_5H_5N; H_2, Pt, C_2H_5OH (абс.) → $O_2N{-}\underset{R''}{CH}{-}\overset{R}{\underset{R'}{C}}{-}\overset{R}{\underset{R'}{C}}{-}\underset{R''}{CH}{-}NO_2$

R — алкил, арил, гетерил; R′, R″ — H, алкил, арил.

восстановления β-нитростирола не привели к определенным результатам: реакция протекала с отщеплением азота и образованием смолистых веществ.

К. Розенмунд[3, 4] при восстановлении *п*-метокси-β-нитростирола амальгамой алюминия в эфире или цинковой пылью в спиртово-уксусной среде получил соответствующий оксим, при дальнейшей обработке амальгамой натрия в той же среде превращенный в *п*-метоксифенилэтиламин:

$$H_3CO-C_6H_4-CH{=}CH-NO_2 \xrightarrow{Al(Hg)} H_3CO-C_6H_4-CH_2-CH{=}NOH \xrightarrow{Na(Hg)}$$

$$\longrightarrow H_3CO-C_6H_4-CH_2-CH_2-NH_2$$

Несколько позднее ступенчатым гидрированием 1-фурил-2-нитроэтилен был восстановлен в 1-фурил-2-аминоэтан.[5] По патентным данным, 1-фенил-2-нитропропен-1 обработкой амальгамой натрия в спиртово-уксуснокислой среде был сразу превращен в 1-фенил-2-аминопропан,[6] выделенный в виде соли.

2. Восстановление цинковой пылью

П. Алексеев[1] подвергал β-нитростирол действию цинковой пыли в щелочной среде. Более поздние попытки применения цинковой пыли в эфиро-уксуснокислой или спиртово-уксуснокислой средах завершались превращением непредельных нитросоединений в оксимы. Так, при восстановлении 1-нитро-4-метилпентена-1,[7] β-нитростирола,[8, 9] 4-метокси-β-нитростирола,[3, 10] 3, 4-метилендиокси-β-нитростирола,[10, 11] 3, 4, 5-триметокси-β-нитростирола,[12] 3-бензилокси-4-метокси-β-нитростирола,[13] 1-фурил-2-нитроэтилена[10] и нитроалкенов состава от C_6 до C_{10}[14] были получены соответствующие оксимы с выходами от 20 до 50%. Некоторые оксимы подвергались дальнейшей обработке амальгамой натрия в спиртово-уксуснокислой среде и превращались в амины;[3, 11, 12, 13] кипячением оксимов с разбавленной кислотой были получены кетоны.[14]

В литературе имеются краткие указания об одностадийном восстановлении нитроэтилена цинковой пылью в уксуснокислой среде до этиламина.[15]

3. Восстановление железом

В 1878 г. Я. Хайтингер,[16] исследуя процесс восстановления 1-нитробутена-1 железом в уксуснокислой среде, установил, что конечными продуктами являются ацетон и нитрометан. В соответствии с более поздними исследованиями, под влиянием железа в солянокислом растворе непредельные нитросоединения, в зависимости от их строения, превращаются в кетоксимы и кетоны.[17–19]

В присутствии скелетного никелевого катализатора они могут быть превращены в соответствующие амины.

Установлено, что увеличение избытка кислоты благоприятствует образованию кетонов, а уменьшение ее количества повышает выход кетоксимов:

$$RCH{=}C(R'){-}NO_2 \xrightarrow{Fe+HCl} RCH_2{-}C(R'){=}NOH \xrightarrow{HCl} RCH_2{-}C({=}O){-}R'$$

R — алкил, арил, гетерил; R′ — алкил.

Интересная реакция гетероциклизации происходит при восстановлении железным порошком в 80% уксусной кислоте 2-нитро-1-(3′, 4′-метилендиокси-6′-нитрофенил)-этилена и 2-нитро-2-метил-1-(3′, 4′-метилендиокси-6′-нитрофенил)-этилена:[20]

$$H_2C\langle O_2\rangle C_6H_2(NO_2){-}CH{=}C(R){-}NO_2 \xrightarrow[CH_3COOH]{Fe} H_2C\langle O_2\rangle C_6H_2{<}(C_2HR{-}NH)$$

R—H, CH_3.

Восстановление железом в спиртово-уксуснокислой среде не дало положительных результатов.[21] Однако позднее в этих же условиях 2-нитро-1-(2′-нитро-6′-хлорфенил)-этилен был превращен в 4-хлориндол.[85]

Восстановление губчатым оловом при кипячении раствора 2-нитрометилен-1-метил-1, 2-дегидрохинолина в концентрированной соляной кислоте дало солянокислую соль хлорметилата 2-аминометилхинолина.[90]

Аналогично из 2-нитрометилен-3-метилбензтиазолина был получен хлорметилат-2-аминометилбензтиазола.[91]

4. Восстановление литийалюминийгидридом, литийборгидридом, натрийборгидридом и натрийтриметоксиборгидридом

Двойная связь, инертная к литийалюминийгидриду,[22–24] легко восстанавливается, будучи сопряжена с электрофильными группами,[25] поэтому он с успехом применяется при восстановлении самых разнообразных непредельных нитросоединений. Строение продуктов реакции в большой степени зависит от условий гидрирования, в первую очередь от температуры. Так, например, в кипящем эфире процесс завершается образованием аминов: 3-нитро-5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-гептафторгептан-3 в эфире при 35° С был превращен в 3-амино-5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-гептафторгептан,[26] а β-нитростирол — в фенилэтиламин,[27] восстановление же β-нитростирола при 0° С привело к образованию гидрата фенилацетальамина.[28]

В поисках фармакологически активных веществ были получены некоторые аналоги мецкалина — 3, 4, 5-триметоксифенилэтиламина, являющегося сильным наркотиком: [29]

$$(H_3CO)_3C_6H_2—CH_2CH_2—NH_2$$

Различные окси- и метоксипроизводные фенилэтиламина были синтезированы восстановлением соответствующих нитроарилалкенов литийалюминийгидридом в кипящем эфире. [30–36]

Этот способ был использован для получения 4-диметиламино-, 4-диэтиламинофенилэтиламина, 2-амино-1-фенилпропана, [38] 2-амино-1-(*п*-толил)-пропана и 2-амино-1-(*п*-анизил)-пропана [39] из соответствующих нитроарилалкенов. Литийалюминийгидрид также успешно восстанавливает в кипящем эфире гетероциклические нитроалкены. [40–42]

Гидрирование при низкой температуре (от —40 до —70° С) не затрагивает нитрогруппы, восстанавливается только двойная связь, и процесс завершается образованием нитро- и динитроалканов. Таким образом, были получены: 2-нитро-1-фенилпропан из 2-нитро-1-фенилпропена-1,[38] 1-нитро-3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-гептафторпентан из 1-нитро-3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-гептафторпентена-1.[26] Селективное гидрирование литийалюминийгидридом, литийборгидридом, натрийборгидридом и натрийтриметоксиборгидридом при низкой температуре нитроалкенов состава C_3—C_7, их галогенопроизводных и нитроарилалкенов завершается образованием моно- и динитроалканов и арилалканов.[43, 44]

Аналогично осуществляют селективное гидрирование непредельных нитросоединений литийалюминийгидридом; в зависимости от температуры реакции могут быть получены: амины (35° С), оксимы (0° С), нитро- и динитроалканы (от —40 до —70° С):

$$RCH{=}C(R')—NO_2$$

0° C: $RCH_2C(R'){=}NOH$ → $RCH_2CH(R')—NH_2$

—40—70° C: $RCH_2CH(R')—NO_2$ → $RCH_2C(R')(NO_2)—CH(R)CHR'(NO_2)$

R — алкил, арил, гетерил; R′—H, алкил.

Ю. К. Юрьев с сотрудниками[89] получили 5-метил-2-(2′-аминоэтил)-фуран восстановлением литийалюминийгидридом 5-метил-2-(2′-нитровинил)-фурана и 5-метил-2-(2′-нитроэтил)-фурана.

Аналогичным образом из 5-метил-2-(2′-нитровинил)-фурана синтезирован 5-метил-2-(2′-аминоэтил)-фуран.

Серия замещенных 3-аминоалкилазаиндолов[92, 93] была синтезирована с хорошими выходами восстановлением литийалюминийгидридом в тетрагидрофуране соответствующих производных 3-(β-нитровинил)-азаиндолов. Отмечено аномальное течение восстановления первого члена гомологического ряда 3-(β-нитровинил)-4-метил-6-хлор-7-азаиндола, завершающееся образованием 4-метил-7-азаскатола:[93]

CH_3 $CH{=}CH{-}NO_2$ CH_3 CH_3
Cl N N N N
H H

5. Электролитическое восстановление

Первые опыты по электролитическому восстановлению непредельных нитросоединений проведены в 1927 г.[45, 46]

Для превращения 2-нитро-1-(3′, 4′-диметоксифенил)-этилена в 2-амино-1-(3′, 4′-диметоксифенил)-этан был применен свинцовый катод, катодной жидкостью являлся 5% спиртовый раствор соляной кислоты, анодной — 20% серная кислота; ток 5 *а*.

Электролитическим восстановлением был получен 2-амино-1-(2′-фурил)-этан из 2-нитро-1-(2′-фурил)-этилена (выход 91%), в качестве катода использовался амальгамированный никель, а в качестве анода — свинцовая пластинка (катодная жидкость — спиртово-уксуснокислая смесь, анодная — серная кислота плотностью $d = 1,1$). Электролиз проводился при 30—35° С; ток 4—4,5 *а*.

Электролитическое восстановление оказалось удобным способом превращения различных нитроарилалкенов с хорошими выходами в соответствующие амины.[47–61]

Для получения физиологически активных веществ особое внимание исследователей привлекало восстановление метоксильных производных нитростирола.

6. Каталитическое восстановление платиной, палладием, никелем

При каталитическом гидрировании нитроалкенов и нитроарилалкенов получается смесь различных продуктов; их строение зависит не только от характера катализатора, но и среды, в которой проводится восстановление. Каталитическое гидрирование β-нитростирола и 3, 4-метилендиокси-β-нитростирола в присутствии пла-

тиновой черни в среде абсолютного спирта приводит преимущественно к образованию бимолекулярных продуктов: [62, 63]

$$O_2N{-}CH_2CH{-}CHCH_2{-}NO_2 \qquad O_2N{-}CH_2CH{-}CHCH_2{-}NO_2$$

(в первой формуле при каждом CH — фенильный остаток; во второй — 3,4-метилендиоксифенильный остаток с $O-CH_2-O$)

В ледяной уксусной кислоте, кроме того, образуется некоторое количество альдоксима.[62, 63]

Изменение характера катализатора (коллоидальная платина, никель) и растворителя (метиловый спирт, этиловый эфир, вода) не привело к образованию аминов.[64] Так, восстановлением 4-метокси-β-нитростирола палладиевой чернью в среде пиридина был получен бимолекулярный продукт,[65] а в той же среде палладированный животный уголь превращал этот нитроарилалкен в альдоксим: [66]

$$H_3CO{-}C_6H_3(CH_2OCH_3){-}CH{=}CH{-}NO_2 \xrightarrow{Pd/C} H_3CO{-}C_6H_3(CH_2OCH_3){-}CH_2{-}CH{=}NOH$$

Каталитическое гидрирование нитроарилалкенов под давлением 2—3 *ат* в присутствии коллоидальной платины в спиртово-уксуснокислой среде или в этиловом спирте, насыщенном сухим хлористым водородом, приводит к аминам.[67, 68]

Особенно успешно эта реакция протекает с палладиевой чернью в смеси серной и уксусной кислот.[69–73] Эта смесь оказалась столь удачной средой, что появилась возможность проводить с высокими выходами восстановление нитроарилалкенов при нормальном давлении.[74–76] Таким способом были получены *о*-, *м*- и *п*-оксифенилэтиламины и другие окси- и метоксипроизводные фенилэтиламина.

Восстановление β-нитростирола в кислой среде на палладиевой черни до амина [98] сопровождается побочными реакциями. Сначала β-нитростирол восстанавливается в оксим фенилацетальдегида, затем гидрирование оксима протекает по двум направлениям и приводит через промежуточное образование альдимина и фенилгидроксиламина к первичному и вторичному аминам. Выход последних зависит от количества катализатора: его увеличение понижает до следов выход вторичного амина, уменьшение количества катализатора повышает выход вторичного амина до 50%:

$$C_6H_5CH_2CH{=}NOH \begin{cases} \rightarrow C_6H_5CH_2CH{=}NH \longrightarrow (C_6H_5CH_2CH_2)_2\,NH \\ \rightarrow C_6H_5CH_2CH_2{-}NHOH \longrightarrow C_6H_5CH_2CH_2NH_2 \end{cases}$$

Таблица

Производные нитро-, аминоалкил(арил, гетерил)алканов и оксимов

$$R{-}\underset{R'}{CH}{-}\underset{R''}{CH}{-}NO_2 \longleftarrow R{-}\underset{R'}{C}{=}\underset{R''}{C}{-}NO_2 \longrightarrow R{-}\underset{R'}{CH}{-}\underset{R''}{CH}{-}NH_2$$

$$\downarrow$$

$$R{-}\underset{R'}{CH}{-}\underset{R''}{C}{=}NOH$$

№ п. п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Условия восстановления	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Выход, вес. %	Литература
1	$CH_3CH_2CH_2{-}NO_2$	$CH_3CH{=}CH{-}NO_2$	$NaBH(OCH_3)_3$, —70° С; $LiBH_4$, —70° С	—	129/742	82; 50	43
2	$CH_3CH_2\underset{NO_2}{CH}{-}\underset{CH_3}{C}HCH_2{-}NO_2$	$CH_3CH{=}CH{-}NO_2$	$NaBH(OCH_3)_3$, —70° С; $LiBH_4$, —70° С	—	86,3/0,8	11; 2	43
3	$Cl_3CCH_2CH_2{-}NO_2$	$Cl_3CCH{=}CH{-}NO_2$	$NaBH(OCH_3)_3$, —40° С; $LiBH_4$, —70° С; $LiAlH_4$, —70° С	—	70—71/3	44; 85; 44	43
4	$Cl_3CCH_2\underset{NO_2}{CH}{-}\underset{CCl_3}{C}HCH_2{-}NO_2$	$Cl_3CCH{=}CH{-}NO_2$	$NaBH(OCH_3)_3$, —40° С; $LiBH_4$, —70° С; $LiAlH_4$, —70° С	150—151	—	26	43

5	$F_3CCH_2CH_2—NO_2$	$F_3CCH=CH—NO_2$	$LiAlH_4$, —40° C	—	132/750	25	43
6	$F_3CCH_2CH(NO_2)—CH(CF_3)CH_2—NO_2$	$F_3CCH=CH—NO_2$	$LiAlH_4$, —40° C	—	76,9/0,9	25	43
7	$(CH_3)_2CHCH_2—NO_2$	$(CH_3)_2C=CH—NO_2$	$NaBH(OCH_3)_3$, —3° C; $LiBH_4$, 0° C	—	69—70,7/70	59; 48	43
8	$CH_3CH_2CH(CH_3)—NO_2$	$CH_3CH_2C(NO_2)=CH_2$	$NaBH(OCH_3)_3$, —62° C; $LiBH_4$, —70° C; $NaBH_4$	—	138,5/756	45; 59; 64	43
9	$CH_3CH_2CH(NO_2)CH_2C(CH_3)(NO_2)CH_2CH_3$	$CH_3CH_2C(NO_2)=CH_2$	$NaBH(OCH)_3$, —62° C; $SiBH_4$, —70° C	—	79—81/0,7	35; 14	43
10	$CH_3CH_2CH(CH_3)—NO_2$	$CH_3CH=C(NO_2)CH_3$	$NaBH(OCH_3)_3$, —70° C; $LiBH_4$, —37° C; $LiAlH_4$, —65° C	—	138,5/756	63; 46; 53	43
11	$CH_3CH_2C(CH_3)(NO_2)—CH(CH_3)—CH(CH_3)—NO_2$	$CH_3CH=C(NO_2)CH_3$	$NaBH(OC_2H_5)_3$; $SiBH_4$	—	78—80/0,1	11	43
12	$F_3CCH(CH_3)CH_2—NO_2$	$F_3CC(CH_3)=CH—NO_2$	$LiAlH_4$, —70° C	—	83,5—84/150	55	43

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Условия восстановления	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
13	$CH_3(CH_2)_3CO$ | NH_2	$CH_3(CH_2)_2CH{=}CH{-}NO_2$	NH_4SH, пиридин, 180° C	100—102	—	11	82
14	$CF_3(CF_2)_2CH_2CH_2{-}NO_2$	$CF_3(CF_2)_2CH{=}CH{-}NO_2$	$LiAlH_4$, —50° C	—	91—90/100—102 68/23	50 —	26 86
15	$CH_3(CH_2)_2CCH_2CH_3$ ‖ NOH	$CH_3(CH_2)_2C{=}CHCH_3$ | NO_2	Zn, CH_3COOH	—	56	—	14
16	$CH_3CHCH_2CCH_2CH_3$ | ‖ CH_3CH_2 NOH	$CH_3CHCH_2C{=}CHCH_3$ | | CH_3CH_2 NO_2	Zn, CH_3COOH	—	55	—	14
17	$C_3F_7CH_2CH{-}NO_2$ | CH_3	$C_3F_7CH{=}C{-}NO_2$ | CH_3	$NaBH(OCH_3)_3$, —67° C; $LiBH_4$, $LiAlH_4$, —50° C	— —	77—78,8/39—40 64/23	84; 88 50	43 86
18	$CH_2(CHOCOCH_3)_3CH_2CH_2$ | | $OCOCH_3$ NO_2	$CH_2(CHOCOCH_3)_3CH{=}CH$ | | $OCOCH_3$ NO_2	Pd, C_2H_5OH (абс.)	91—92	—	79	78
19	$CH_3(CH_2)_3CHCH_2CH_3$ | NO_2	$CH_3(CH_2)_2CH{=}CCH_2CH_3$ | NO_2	$NaBH(OCH_3)_3$, —60° C; $LiBH_4$, —60° C; $LiAlH_4$, —70° C	—	79/23—25	91; 85	43

20	$CH_3(CH_2)_2CH(NO_2)(CH_2)_2CH_3$	$CH_3CH_2CH{=}C(NO_2)(CH_2)_2CH_3$	$NaBH(OCH_3)_3$, 0° C; $LiBH_4$, —67° C; $NaBH_4$	—	70—71/9	55; 65; 22	43
21	$CH_3CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2C({=}NOH)CH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2C(NO_2){=}CHCH_3$	Zn, CH_3COOH	—	75—79	—	14
21a	$CF_3(CF_2)_2CH_2CH(NO_2)CH_2CH_3$	$CF_3(CF_2)_2CH{=}C(NO_2)CH_2CH_3$	$LiAlH_4$, 50° C	—	60/9	69	86
22	$CF_3(CF_2)_2CH_2CH(NH_2)CH_2CH_3$	$CF_3(CF_2)_2CH{=}C(NO_2)CH_2CH_3$	$LiAlH_4$, 35° C	— —	63—72/84—85 60/82	50 50	26 86
23	$CH_3(CH_2)_6CH_2{-}NO_2$	$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH{-}NO_2$	PtO_2, $(CH_3)_2CO$	—	129/30	80	77
24	$CH_3(CH_2)_3CH(CH_2CH_3){-}C(CH_2CH_3){=}NOH$	$CH_3(CH_2)_3CH(CH_2CH_3){-}C(NO_2){=}CHCH_3$	Zn, CH_3COOH	—	81	—	14
25	$CH_3(CH_2)_5C(CH_2CH_3){=}NOH$	$CH_3(CH_2)_5C(NO_2){=}CHCH_3$	Zn, CH_3COOH	—	70	52	14
26	$CH_3(CH_2)_3CH(CH_3CH_2)CH_2C(CH_2CH_3){=}NOH$	$CH_3(CH_2)_3CH(CH_3CH_2){-}C(NO_2){=}CHCH_3$	Zn, CH_3COOH	—	89—92	—	14
27	$CH_3(CH_2)_8CH_2{-}NO_2$	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH{-}NO_2$	PtO_2, $(CH_3)_2CO$	70	—	—	77
28	$CH_3(CH_2)_6C(CH_2CH_3){=}NOH$	$CH_3(CH_2)_6C(NO_2){=}CHCH_3$	Zn, CH_3COOH	—	81	—	14

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Условия восстановления	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
29	$\underbrace{CH_2-\!\!-\!\!-C{=}NOH}_{(CH_2)_6}$	$\underbrace{CH{=\!=\!=}C-NO_2}_{(CH_2)_6}$	Pd, HCl, CH_3OH	41,7—42,7	63/0,08	83, 78	94, 95
30	$\underbrace{CH_2-\!\!-\!\!-CH-NO_2}_{(CH_2)_6}$	$\underbrace{CH{=\!=\!=}C-NO_2}_{(CH_2)_6}$	Pb, C_5H_5N, CH_3OH	—	—	83	94
31	$C_{16}H_{33}CH_2CH{=}NOH$	$C_{16}H_{33}CH{=}CH-NO_2$	Pb, HCl, CH_3OH	88—89,8	—	73	94
31a	$C_{16}H_{33}CH_2CH_2-NO_2$	$C_{16}H_{33}CH{=}CH-NO_2$	Pb, C_5H_5N, CH_3OH	39,5—41	—	50	94
32	$CH_3CH_2\underset{NH_2}{\underset{\mid}{CH}}COOCH_3$	$CH_3CH{=}\underset{NO_2}{\underset{\mid}{C}}COOCH_3$	PtO_2, $CH_3COOC_2H_5$, CH_3COOH	—	48—51/3	63	101
33	$CH_3CH_2\underset{\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}}{\underset{\mid}{CH}}COOC_2H_5$	$CH_3CH{=}\underset{NO_2}{\underset{\mid}{C}}COOC_2H_5$	Pd/C, CH_3OH, HCl, 18° C	136	—	28,3	100
34	$CH_3\underset{H_3CO}{\underset{\mid}{CH}}-\underset{NH_2}{\underset{\mid}{CH}}COOH$	$CH_3CH{=}\underset{NO_2}{\underset{\mid}{C}}COOCH_3$	Ni, абс. CH_3OH, 55° C, $P = 50—75$ *am*	196—198	—	41	102
35	$(CH_3)_2\,CH\underset{NH_2}{\underset{\mid}{CH}}COOCH_3$	$(CH_3)_2\,C{=}\underset{NO_2}{\underset{\mid}{C}}COOCH_3$	Ni, абс. CH_3OH, 50° C, $P = 48—68$ *am*	—	68—70/3	50	102
36	$CH_3CH_2CH_2\underset{\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}}{\underset{\mid}{CH}}COOC_2H_5$	$CH_3CH_2CH{=}\underset{NO_2}{\underset{\mid}{C}}COOC_2H_5$	Pd/C, CH_3OH, HCl 18° C	—	—	87,2	100
37	$(CH_3)_2\,CHCH_2\underset{NH_2}{\underset{\mid}{CH}}COOCH_3$	$(CH_3)_2\,CHCH{=}\underset{NO_2}{\underset{\mid}{C}}COOCH_3$	Ni, абс. CH_3OH, 50° C, $P = 50—68$ *am*	—	65—68/4	60	102

38	$(CH_3)_2CHCH_2CH(\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus})COOC_2H_5$	$(CH_3)_2CHCH{=}C(NO_2)COOC_2H_5$	Pd/C, CH_3OH, HCl 18° C	95—96	—	57	100
39	$CH_3(CH_2)_3CH(\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus})COOC_2H_5$	$CH_3(CH_2)_2CH{=}C(NO_2)COOC_2H_5$	Pd/C, CH_3OH, HCl 18° C	—	—	91,7	100
40	$CH_3CH(NH_2)—CH(NH_2)CH_3$	$CH_3C(NO_2){=}C(NO_2)CH_3$	Ni	—	—	33	96
41	$CH_3CH_2CH(NH_2)—CH(NH_2)CH_2CH_3$	$CH_3CH_2C(NO_2){=}C(NO_2)CH_2CH_3$	Ni PtO_2	—	—	25 23	96 96
42	$C_6H_5CH_2CH{=}NOH$	$C_6H_5CH{=}CH—NO_2$	Zn, CH_3COOH; Ni, Pd, $LiAlH_4$, 0° C	103; 97	—	25; 10; 10; 45	9, 28 36, 62 64
43	$C_6H_5CH_2CH_2—NH_2$	$C_6H_5CH{=}CH—NO_2$	Pd, CH_3COOH; H_2SO_4, $LiAlH_4$, 35° C	—	198	84; 60	69, 27
44	$C_6H_5CH_2CH_2—NH_2$	$C_6H_5CH{=}CH—NO_2$	NaBH $(OCH_3)_3$, —40° C; $NaBH_4$ $LiAlH_4$, $LiBH_4$, —40° C	—	73—74,5/0,5	39; 14; 50; 55	43
45	$C_6H_5CH_2CH(NO_2)—CH(C_6H_5)CH_2—NO_2$	$C_6H_5CH{=}CH—NO_2$	Pt, C_2H_5OH; Pt, CH_3COOH; Ni NaBH $(OCH_3)_3$, —40° C $NaBH_4$, $LiAlH_4$; —40° C	238	— —	18,6; 19,5; 32 24; 24; 6	43, 62 63, 64
46	$C_6H_5CH_2CONH_2$	$C_6H_5CH{=}CH—NO_2$	NH_4SH, C_5H_5N, 180° C	154—156	—	38	82
47	$HO—C_6H_4—CH_2CH_2\overset{\oplus}{N}H_3SO_4H^{\ominus}$	$HO—C_6H_4—CH{=}CH—NO_2$	PtO_2, CH_3COOH, H_2SO_4	123—125	—	85	75

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Условия восстановления	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
48	$HO-C_6H_4-CH_2CH_2\overset{\oplus}{N}H_3SO_4H^{\ominus}$	$HO-C_6H_4-CH{=}CH-NO_2$	PtO_2, CH_3COOH, H_2SO_4	108—111	—	72,5	75
49	$HO-C_6H_4-CH_2CH_2\overset{\oplus}{N}H_3SO_4H^{\ominus}$	$HO-C_6H_4-CH{=}CH-NO_2$	PtO_2, CH_3COOH, H_2SO_4	108—110	—	79	75
50	$H_3CO-C_6H_4-CH_2CH{=}NOH$	$H_3CO-C_6H_4-CH{=}CH-NO_2$	Al—Hg; Zn, CH_3COOH	120	—	20; 20—45	3, 10
51	$H_3CO-C_6H_4-CH_2CH_2-NH_2$	$H_3CO-C_6H_4-CH{=}CH-NO_2$	Pt, *P* = 3 *am* Электролит. восст.; $LiAlH_4$, 35° C	—	135—138/14	69	47, 68 67, 48 39
52	$H_3CO-C_6H_4-CHCH_2-NO_2$ | $H_3CO-C_6H_4-CHCH_2-NO_2$	$H_3CO-C_6H_4-CH{=}CH-NO_2$	Pd, C_5H_5N	— —	α-форма 226 β-форма 129—130	26 29	65
53	$H_3COOC-C_6H_4-CHCH_2-NO_2$ | $H_3COOC-C_6H_4-CHCH_2-NO_2$	$H_3COOC-C_6H_4-CH{=}CH-NO_2$	Pd, C_5H_5N	α-форма 243—245 β-форма 147—150	— —	24,5 21,3	65
54	$H_3COOC-C_6H_4-CH_2CH_2-\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	$H_3COOC-C_6H_4-CH{=}CH-NO_2$	Электролит. восст.	208—211	—	49	50

55	$H_3COOC-C_6H_4-CH_2CH_2\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	$H_3COOC-C_6H_4-CH{=}CH-NO_2$	Электролит. восст.	142	—	52,2	50
56	$H_5C_2OOC-C_6H_4-CH_2CH_2\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	$H_5C_2OOC-C_6H_4-CH{=}CH-NO_2$	Электролит. восст.	178	—	46	50
57	$H_5C_2OOC-C_6H_4-CH_2CH_2\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	$H_5C_2OOC-C_6H_4-CH{=}CH-NO_2$	Электролит. восст.	114	—	53,5	50
58	$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH_2CH_2-NH_2$	$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH{=}CH-NO_2$	$LiAlH_4$, 35° C	177—178 дипикрат	—	56	37
59	$(C_2H_5)_2N-C_6H_4-CH_2CH_2\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	$(C_2H_5)_2N-C_6H_4-CH{=}CH-NO_2$	$LiAlH_4$, 35° C	206—208	—	66	37
60	$Br-C_6H_4-CH_2CH_2\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	$Br-C_6H_4-CH{=}CH-NO_2$	Электролит. восст.	225	—	—	49
61	$NH_2-C_6H_4-CH_2CH_2-NH_2$	$NO_2-C_6H_4-CH{=}CH-NO_2$	Электролит. восст.	—	180/14	54,2	59
62	$NH_3Cl-C_6H_4-CH_2CH_2\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	$NO_2-C_6H_4-CH{=}CH-NO_2$	PtO_2, CH_3COOH	310	—	41	72

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Условия восстановления	Температура плавления, С°	Температура кипения, °С	Выход, вес. %	Литература
63	$H_3CO-C_6H_3(HO)-CH_2CH_2-\overset{\oplus}{N}H_3SO_4H^{\ominus}$	$H_3CO-C_6H_3(OH)-CH{=}CH-NO_2$	PtO_2, CH_3COOH, H_2SO_4	163	—	68	75—76
64	$H_3CO-C_6H_3(OH)-CH_2CH_2-NH_2$	$H_3CO-C_6H_3(OH)-CH{=}CH-NO_2$	$LiAlH_4$, 35° C	201—202 пикрат 162—164 хлоргидрат	— —	84,6 87	30 87
65	$HO-C_6H_3(OCH_3)-CH_2CH_2-\overset{\oplus}{N}H_3SO_4H^{\ominus}$	$HO-C_6H_3(OCH_3)-CH{=}CH-NO_2$	PtO_2, CH_3COOH, H_2SO_4	151—152	—	84,6	75
66	$HO-C_6H_3(OCH_3)-CH_2CH_2-NH_2$	$HO-C_6H_3(OCH_3)-CH{=}CH-NO_2$	$LiAlH_4$, 35° C	194—197 пикрат 169 хлоргидрат	— —	80 83	30 87
67	$C_6H_3(OCH_3)(OH)-CH_2CH_2-NH_2$	$C_6H_3(OCH_3)(OH)-CH{=}CH-NO_2$	$LiAlH_4$, 35° C	168—170 пикрат	—	81	30
68	$H_3CO-C_6H_3(OCH_3)-CH_2CH_2-NH_2$	$H_3CO-C_6H_3(OCH_3)-CH{=}CH-NO_2$	Pd, CH_3COOH, H_2SO_4; электролит. восст.	—	157/12	50	70, 52 51, 45

69	H_3CO–C_6H_3(–OCH_3)–$CH_2CH_2NH_2$	H_3CO–C_6H_3(–OCH_3)–$CH{=}CHNO_2$	Электролит. восст.	—	148/8	—	53
70	H_3CO–C_6H_3(–CH_2OCH_3)–$CH_2CH{=}NOH$	H_3CO–C_6H_3(–CH_2OCH_3)–$CH{=}CHNO_2$	Pd/C, C_5H_5N	59	—	83	66
71	H_3CO–C_6H_3(–$OCH_2C_6H_5$)–$CH_2CH{=}NOH$	H_3CO–C_6H_3(–$OCH_2C_6H_5$)–$CH{=}CHNO_2$	Zn, C_2H_5OH, CH_3COOH	120—122	—	100	13
72	H_5C_6COO–C_6H_3(–OCH_3)–$CH_2CH_2NH_2$	H_5C_6COO–C_6H_3(–OCH_3)–$CH{=}CHNO_2$	Электролит. восст.	146—149	—	40–60	58
73	H_5C_2O–C_6H_3(–OC_2H_5)–$CH_2CH_2NH_2$	H_5C_2O–C_6H_3(–OC_2H_5)–$CH{=}CHNO_2$	Амальгама Zn, HCl	—	152—153/13	—	57
74	H_5C_2O–C_6H_3(–OC_2H_5)–$CH_2CH_2NH_2$	H_5C_2O–C_6H_3(–OC_2H_5)–$CH{=}CHNO_2$	Электролит. восст.	—	177/20	60,5	56
75	H_3CO–C_6H_3(–NH_2)–$CH_2CH_2NH_2$	H_3CO–C_6H_3(–NO_2)–$CH{=}CHNO_2$	Электролит. восст.	—	192/15	47,2	59
76	индолин (N–H)	Cl–C_6H_3(–NO_2)–$CH{=}CHNO_2$	Pd/C, $CH_3COOC_2H_5$, лед. CH_3COOH	52,5—53	—	52,1	103

15 Зак. 244

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Условия восстановления	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
77	Cl; N; H	Cl; –CH=CH–NO_2; NO_2	Fe, CH_3COOH	171—173 пикрат	127/5	84,6	85
78	H_3CO–; Br; –$CH_2CH_2NH_3^{\oplus}Cl^{\ominus}$	H_3CO–; Br; –CH=CH–NO_2	Электролит. восст.	215—216	—	—	49
79	H_2C O O; –CH_2CH=NOH	H_2C O O; –CH=CH–NO_2	Zn, CH_3COOH	120	—	—	10
			Pt,	119—120	—	100	11
			лед. CH_3COOH	123—124	—	15	62
80	H_2C O O; –$CH_2CH_2NH_2$	H_2C O O; –CH=CH–NO_2	Pd, CH_3COOH, H_2SO_4	—	—	70	71
					155/12	50	70
					150/20	93	72
			Электролит. восст.	—	145	76	54
81	H_2C O O; –$CH_2CH_2NH_3^{\oplus}Cl^{\ominus}$	H_2C O O; –CH=CH–NO_2	Электролит. восст.	212	—	67	56
				208	—	76, 19	55
			$LiAlH_4$, 35° C	210—211	—	86	36

82	H_2C(–O–)(–O–)–ring–$CHCH_2$–NO_2 | H_2C(–O–)(–O–)–ring–$CHCH_2$–NO_2	H_2C(–O–)(–O–)–ring–$CH{=}CH$–NO_2	Pt, C_2H_5OH	α-форма 249	—	35,7	62
				β-форма —	—	30	62
83	H_3CO–ring(H_3CO, OCH_3)–CH_2CH_2–NH_2	H_3CO–ring(H_3CO, OCH_3)–$CH{=}CH$–NO_2	$LiAlH_4$, 35° C	136—137 пикрат	—	86	36
84	H_3CO–ring(H_3CO, OCH_3)–CH_2CH_2–$\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	H_3CO–ring(H_3CO, OCH_3)–$CH{=}CH$–NO_2	Электролит. восст.	167	—	87,2	60
85	(H_3CO)$_3$–ring–CH_2CH_2–NH_2	(H_3CO)$_3$–ring–$CH{=}CH$–NO_2	Pt, $P = 3$ *am* C_2H_5OH	—	186—188/18	30	68
86	(H_3CO)$_3$–ring–CH_2CH_2–NH_2	(H_3CO)$_3$–ring–$CH{=}CH$–NO_2	$LiAlH_4$, 35°	216—218 пикрат	—	77	36
87	(H_3CO)$_3$–ring–CH_2CH_2–NH_2	(H_3CO)$_3$–ring–$CH{=}CH$–NO_2	PtO_2, CH_3COOH, H_2SO_4	158	—	83,8	76

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Условия восстановления	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
88	OCH_3, H_3CO, H_3CO — C_6H_2 — $CH_2CH_2NH_3^{\oplus}Cl^{\ominus}$	OCH_3, H_3CO, H_3CO — C_6H_2 — $CH{=}CH{-}NO_2$	Электролит. восст.	184	—	77,3	60
89	OCH_3, H_3CO, OCH_3 — C_6H_2 — $CH_2CH_2NH_2$	OCH_3, H_3CO, OCH_3 — C_6H_2 — $CH{=}CH{-}NO_2$	$LiAlH_4$, 35° C	204—205 пикрат	—	97	31
90	H_3CO, H_5C_2O, H_3CO — C_6H_2 — $CH_2CH_2NH_2$	H_3CO, H_5C_2O, H_3CO — C_6H_2 — $CH{=}CH{-}NO_2$	$LiAlH_4$, 35° C	182—183 пикрат	—	84	32
91	H_5C_2O, H_5C_2O, OC_2H_5 — C_6H_2 — $CH_2CH_2NH_3^{\oplus}Cl^{\ominus}$	H_5C_2O, H_5C_2O, OC_2H_5 — C_6H_2 — $CH{=}CH{-}NO_2$	Электролит. восст.	185	—	72,8	60
92	H_5C_2O, H_5C_2O, H_5C_2O — C_6H_2 — $CH_2CH_2NH_3^{\oplus}Cl^{\ominus}$	H_5C_2O, H_5C_2O, H_5C_2O — C_6H_2 — $CH{=}CH{-}NO_2$	Электролит. восст.	175	—	77,7	60
93	OC_2H_5, H_5C_2O, OC_2H_5 — C_6H_2 — $CH_2CH_2NH_2$	OC_2H_5, H_5C_2O, OC_2H_5 — C_6H_2 — $CH{=}CH{-}NO_2$	$LiAlH_4$, 35° C	206—207 пикрат	—	99	31

94	(H_2C<O–O>)(H_3CO)C_6H_2–CH_2CH_2–NH_2	(H_2C<O–O>)(H_3CO)C_6H_2–$CH{=}CH$–NO_2	$LiAlH_4$, 35° C	—	132/1	49	35
95	(H_3CO)(HO)(HO)C_6H_2–CH_2CH_2–$\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	(H_3CO)(HO)(HO)C_6H_2–$CH{=}CH$–NO_2	$LiAlH_4$, 35° C	206—207	—	76	33
96	(HO)(HO)(H_3CO)C_6H_2–CH_2CH_2–NH_2	(HO)(HO)(H_3CO)C_6H_2–$CH{=}CH$–NO_2	Pd, CH_3COOH (100%), H_2SO_4	173—174 198—199 хлоргидрат	— —	88,3 50,1	97 97
97	(H_3CO)(HO)(CH_3O)C_6H_2–CH_2CH_2–$\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	(H_3CO)(HO)(H_3CO)C_6H_2–$CH{=}CH$–NO_2	$LiAlH_4$, 35° C Pd, CH_3COOH (100%), H_2SO_4	258—259 256—257	— —	78 64,1	32 97
97a	(H_3CO)(HO)(H_3CO)C_6H_2–CH_2CH_2–NH_2	(H_3CO)(HO)(H_3CO)C_6H_2–$CH{=}CH$–NO_2	Pd, CH_3COOH (100%), H_2SO_4	153—154	—	77,2	97
98	(Br)(HO)(H_3CO)C_6H_2–CH_2CH_2–NH_2	(Br)(HO)(H_3CO)C_6H_2–$CH{=}CH$–NO_2	Pd, CH_3COOH (100%), H_2SO_4	176—177	—	79,8	97

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Условия восстановления	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
99	Br; O; H_2C; O; $-CH_2CH_2-\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	Br; O; H_2C; O; $-CH=CH-NO_2$	$LiAlH_4$	250—251	—	40	36
100	H_2N; H_3CO; H_3CO; $-CH_2CH_2-NH_2$	O_2N; H_3CO; H_3CO; $-CH=CH-NO_2$	Электролит. восст.	—	202/14	49,2	59
101	O; H_2C; O; N—H	O; H_2C; O; NO_2; $-CH=CH-NO_2$	Fe, CH_3COOH 80%	110	—	50	20
102	H_3CO; H_3CO; H_3CO; OCH_3; $-CH_2CH_2-\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	H_3CO; H_3CO; H_3CO; OCH_3; $-CH=CH-NO_2$	$LiAlH_4$, 35° C	155—156	—	34	34
103	OCH_3; H_3CO; H_3CO; OCH_3; $-CH_2CH_2-NH_2$	OCH_3; H_3CO; H_3CO; OCH_3; $-CH=CH-NO_2$	$LiAlH_4$, 35° C	189—190 пикрат	—	87	34

104	H_3C, H_3C, CH_3 (кольцо), N–H	H_3C, H_3C, CH_3 (кольцо)–$CH{=}CH(NO_2)$, NO_2	Pd/C, $CH_3COOC_2H_5$	66—67	—	42,8	103
105	$(H_3C)_3C_6H_2$—$CH_2CH{=}NOH$	$(H_3C)_3C_6H(NO_2)$—$CH{=}CH(NO_2)$	Pd/C, CH_3COOH, $CH_3COOC_2H_5$	183—184	—	10	103
106	$C_6H_5CH_2C({=}NOH)CH_3$	$C_6H_5CH{=}C(NO_2)CH_3$	Fe, HCl	—	99/2	60–65	19
			$LiAlH_4$, —40, +15° C	63—64	—	23	38
107	$C_6H_5CH_2CH(NH_2)CH_3$	$C_6H_5CH{=}C(NO_2)CH_3$	$LiAlH_4$, —40, +15° C	—	74—76/4	44	38
108	$C_6H_5CH_2C(NH_2 \cdot H_2O)CH_3$	$C_6H_5CH{=}C(NO_2)CH_3$	$LiAlH_4$, 0° C	63—65	—	60	28
109	$C_6H_5CH_2CH(\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus})CH_3$	$C_6H_5CH{=}C(NO_2)CH_3$	Электролит. восст.	144—145	—	20	61
110	$C_6H_5CH_2CH(NO_2)CH_3$	$C_6H_5CH{=}C(NO_2)CH_3$	$LiAlH_4$, —40° C	—	81,5—82/0,8	43,31	43
			$LiAlH_4$, —40, —50° C	—	103—104/4	38	38
111	H_3C—C_6H_4—$CH_2CH(NH_2)CH_3$	H_3C—C_6H_4—$CH{=}C(NO_2)CH_3$	$LiAlH_4$, 35° C	—	103—105/10	67	39
112	H_3CO—C_6H_4—$CH_2CH(\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus})CH_3$	H_3CO—C_6H_4—$CH{=}C(NO_2)CH_3$	Электролит. восст.	208—209	—	20	61

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Условия восстановления	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
113	$H_3CO-C_6H_4-CH_2CH(NH_2)CH_3$	$H_3CO-C_6H_4-CH=C(NO_2)CH_3$	$LiAlH_4$, 35° C	—	129—132/8	60	39
114	$HO(H_3CO)C_6H_3-CH_2CH(\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus})CH_3$	$HO(H_3CO)C_6H_3-CH=C(NO_2)CH_3$	$LiAlH_4$, 35° C	101—102	—	70	87
115	$(H_3CO)_2C_6H_3-CH_2CH(\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus})CH_3$	$(H_3CO)_2C_6H_3-CH=C(NO_2)CH_3$	Электролит. восст.	151—152	—	20	61
116	$H_3CO(OCH_3)_2C_6H_2-CH_2CH(NH_2)CH_3$	$H_3CO(OCH_3)_2C_6H_2-CH=C(NO_2)CH_3$	$LiAlH_4$, 35° C	212—213 пикрат	—	92	31
117	$H_2C(O)_2$, N–H, $-CH_3$ [illegible]	$H_2C(O)_2$, $CH=CH_3$, NO_2, NO_2 [illegible]	Fe, CH_3COOH (80%)	150	—	~100	20
118	$C_6H_5CH_2C(=NOH)C_2H_5$	$C_6H_5CH=C(NO_2)C_2H_5$	Fe, HCl	—	117—118/2	—	19
119	$H_3CO-C_6H_4-CH_2C(=NOH)C_2H_5$	$H_3CO-C_6H_4-CH=C(NO_2)C_2H_5$	Fe, HCl	75	—	—	19

120	$C_6H_5CH_2C(=NOH)C_3H_7$	$C_6H_5CH{=}C(NO_2)C_3H_7$	Fe, HCl	—	116/2	—	19
121	$(C_6H_5)_2\,CHCH{=}NH$	$(C_6H_5)_2\,C{=}CH{-}NO_2$	Pt, $P=1$ *am*	—	—	79	64
122	$C_6H_5CH_2C(=NOH)C_6H_5$	$C_6H_5CH{=}C(NO_2)C_6H_5$	Pt, $P=1$ *am*	94—96	—	—	64
123	$CH_2CH{=}NOH$, $CH_2CH{=}NOH$, OCH_3	$CH{=}CH{-}NO_2$, $CH{=}CH{-}NO_2$, OCH_3	Pd, C_5H_5N	156	—	85	66
124	O $CH_2CH{=}NOH$	O $CH{=}CH{-}NO_2$	Zn, CH_3COOH, C_2H_5OH	61—62	—	—	10
125	O $CH_2CH_2{-}NH_2$	O $CH{=}CH{-}NO_2$	$LiAlH_4$, 35° C	—	60—70/20	62	40
				—	59—62/12	54	88
			Электролит. восст.	—	159/754	91	46
126	O $CH_2CH_2{-}NH_2$	O $CH{=}CH{-}NO_2$	$NaBH(OCH_3)_3$, —40° C;	—	61,5—63/2	28	43
			$LiBH_4$, —73° C;	—	61,5—63/2	31	43
			$LiAlH_4$, —55° C	—	61,5—63/2	16	43
127	H_3C O $CH_2CH_2{-}NH_2$	H_3C O $CH{=}CH{-}NO_2$	$LiAlH_4$, 35° C	—	73/15	62	89
128	O $CH_2C(=NOH)CH_3$	O $CH{=}CH(NO_2)$	Fe, HCl	—	95/5	—	19

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Условия восстановления	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
129	(O)—$CH_2CH(NH_2)CH_3$	(O)—$CH{=}C(NO_2)CH_3$	$LiAlH_4$ $LiAlH_4$, 35° C	— —	68—75/20 70—71/20	64 40	40 88
130	(O)—$CH_2C({=}NOH)C_3H_7$	(O)—$CH{=}C(NO_2)C_3H_7$	Fe, HCl	—	118/4	—	19
131	Cl—(S)—$CH_2CH_2NH_2$	Cl—(S)—$CH{=}CH NO_2$	$LiAlH_4$, 35° C	—	—	50	41
132	(S)—$CH_2CH(NH_2)CH_3$	(S)—$CH{=}C(NO_2)CH_3$	$LiAlH_4$, 35° C	—	—	65	41
133	(S)—$CH_2CH(NH_2)C_2H_5$	(S)—$CH{=}C(NO_2)C_2H_5$	$LiAlH_4$, 35° C	—	—	69	41
134	2-CH_3-3-(CH_2CH_2—NH_2)-индол (N—H)	2-CH_3-3-($CH{=}CH$—NO_2)-индол (N—H)	Ni, $P = 2$ *am* C_2H_5OH	218—219 пикрат	—	—	83

135	$CH_2CHCH_2COOCH_3$ NO_2 N $COCH_3$	$CH{=}CCH_2COOCH_3$ NO_2 N $COCH_3$	Pd-чернь	134—134,5	—	40	104
136	$CH_2C{=}CHCOOCH_3$ NH_2 N $COCH_3$	$CH{=}CCH_2COOCH_3$ NO_2 N $COCH_3$	Pd-чернь	131,5—132,5	—	27	104
137	$C_6H_5CHCH_2{-}NH_2$ $-CH_3$ N H	$C_6H_5C{=}CH{-}NO_2$ $-CH_3$ N H	Ni, *P* = 2 *am* C_2H_5OH	158—160	—		83
138	$C_6H_5CHCHCH_3$ NH_2 $-CH_3$ N H	$C_6H_5C{=}CCH_3$ NO_2 $-CH_3$ N H	Ni, *P* = 2 *am* $CH_3COOC_2H_5$	183—184	—	60	83

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Исходное вещество	Условия восстановления	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
139	$C_6H_5CHCH_2-\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$ (1,2-диметилиндол-3-ил: $-CH_3$, N, CH_3)	$C_6H_5C{=}CH-NO_2$ (1,2-диметилиндол-3-ил: $-CH_3$, N, CH_3)	Ni, $P = 2$ *am* диоксан	259—261	—		83
140	$C_6H_5CHCHCH_3$ (NH_2; 1,2-диметилиндол-3-ил: $-CH_3$, N, CH_3)	$C_6H_5CHCHCH_3$ (NO_2; 1,2-диметилиндол-3-ил: $-CH_3$, N, CH_3)	Ni, $P = 2$ *am* C_2H_5OH	123—126	—		83
141	H, $\overset{\oplus}{N}$, $Cl^{\ominus}$, CH_3; $=CH_2-\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$	H, N, CH_3; $=CH-NO_3$	Sn, HCl	—	—	96	90
142	CH_3 CH_3; N, N, H	CH_3 $CH{=}CH-NO_2$; Cl, N, N, H	$LiAlH_4$, тетрагидрофуран	269 хлоргидрат	—	—	93

143	CH_2CHCH_3, NH_2; N, N, H	$CH{=}CCH_3$, NO_2; N, N, H	$LiAlH_4$, 35° C	—	168—172/0,5	—	92
144	CH_3, CH_2CHCH_3, NH_2; Cl, N, N, H	CH_3, $CH{=}CCH_3$, NO_2; Cl, N, N, H	$LiAlH_4$, тетрагидрофуран	298—299 хлоргидрат	—	84	93
145	CH_3, $CH_2CHC_2H_5$, NH_2; Cl, N, N, H	CH_3, $CH{=}CC_2H_5$, NO_2; Cl, N, N, H	$LiAlH_4$, тетрагидрофуран	314—315 хлоргидрат	—	90,7	93
146	S, CCH_2, $\overset{\oplus}{N}$, $\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$, $Cl^{\ominus}$, CH_3	S, $C{=}CH$, NO_2, N, CH_3	Sn, HCl	—	—	96	91

Было установлено, что нитроалкены также могут быть превращены в нитроалканы избирательным гидрированием окисью платины или палладиевой чернью. Так, 1-нитрооктен-1 в ацетоне с окисью платины был превращен в 1-нитрооктан с выходом 80%, а 1-нитродецилен-1 в 1-нитродекан.[77] В абсолютном спирте с палладиевой чернью 6-нитро-1, 2, 3, 4-тетраацетоксигексан был получен из соответствующего эфира нитроалкена: [78]

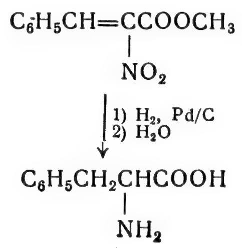
$$\begin{array}{l} CH{-}NO_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ (CHOCOCH_3)_3 \\ | \\ CH_2OCOCH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2{-}NO_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ (CHOCOCH_3)_3 \\ | \\ CH_2OCOCH_3 \end{array}$$

Каталитическое гидрирование нитроалкенов на палладированном угле с содержанием 1,3—4 вес.% металлического палладия (из расчета на нитроалкен) протекает селективно в зависимости от среды.[94, 95] Так, в метаноле с содержанием 35 *ммоль* соляной кислоты 1-нитроциклооктен-1 превращался в смесь циклооктаноноксима (83%) и циклооктанона (17%); его восстановление в метаноле, содержащем пиридин, привело к 1-нитроциклооктану (83%) и циклооктанону (10%).

Х. Шмидт с сотрудниками[79] исследовали кинетику каталитического гидрирования непредельных нитросоединений.

Некоторые авторы рекомендуют способ восстановления нитроарилалкенов в производные фенилэтиламина[80, 81] проводить под давлением при 20—50° С водородом в присутствии скелетного никелевого катализатора.

Каталитическое восстановление α, β-динитроалкенов[96] под высоким давлением на окиси платины или никеле завершается образованием диаминов. Восстановление замещенных эфиров α-нитроакриловых кислот приобрело практическое значение в связи с разработкой производственных методов синтеза α-аминокислот. Так, из метилового эфира β-нитрокоричной кислоты был с хорошим выходом (на палладиевом катализаторе) получен *D*, *L*-фенилаланин,[99] а метиловый эфир α-нитро-β-изопропилакриловой кислоты при помощи кислого палладиевого катализатора был превращен в *D*, *L*-лейцин: [100]



Метиловый эфир α-аминомасляной кислоты[101] образовался при гидрировании метилового эфира α-нитрокротоновой кислоты на окиси платины в этилацетате с уксусной кислотой. Гидрирование метилового эфира α-нитрокротоновой кислоты в метаноле под давлением на скелетном никелевом катализаторе привело к смеси *алло-* и *трео-*форм *D, L*-метилтреонина.[102] Методом каталитического гидрирования производных 3-(2-нитроэтил)-индола получают замещенные триптаминов.[83, 103]

Восстановление метилового эфира β-нитро-γ-(1-ацетил-3-индолил)-винилуксусной кислоты на палладиевой черни в метаноле дало β-амино-γ-(3-индолил)-масляную кислоту.[104]

Интересная реакция превращения нитроалкенов в амиды кислот,[82] разработанная, однако, на небольшом числе примеров, происходит в присутствии гидросульфида аммония в пиридине при 180° С под давлением (запаянные трубки):

$$RCH{=}CH{-}NO_2 \longrightarrow RCH_2CO{-}NH_2$$

$R - CH_3CH_2CH_2-$, C_6H_5-.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Алексеев, Ber., **6,** 1209 (1873).
2. B. Pribs, Lieb. Ann., **225,** 319 (1884).
3. K. Rosenmund, Ber., **42,** 4778 (1909).
4. K. Rosenmund, Ber., **46,** 1034 (1913).
5. T. Yabuta, K. Kambe, C. A., **22,** 4503 (1928).
6. G. Alles, C., **II,** 3579 (1932); Пат. США 1879003, 1930.
7. L. Bouveault, A. Wahl, Compt. rend., **134,** 1226 (1902).
8. L. Bouveault, A. Wahl, Compt. rend., **134,** 1145 (1902).
9. L. Bouveault, A. Wahl, Bull. Soc. chim., [3] **29,** 513 (1903).
10. L. Bouveault, A. Wahl, Bull. Soc. chim., [3] **29,** 521 (1903).
11. K. Rosenmund, Ber., **43,** 3412 (1910).
12. E. Späth, Monatsch., **40,** 129 (1919).
13. E. Späth, A. Orehoff, F. Kuffner, Ber., **67,** 1214 (1934).
14. D. Nightingale, J. Janes, J. Am. Chem. Soc., **66,** 352 (1944).
15. H. Wieland, E. Sakellaries, Ber., **52,** 898 (1919).
16. L. Haitinger, Lieb. Ann., **193,** 368 (1878).
17. H. Hass, E. Riley, Chem. Rev., **32,** 412 (1943).
18. F. Hoover, H. Hass, J. Org. Chem., **12,** 501 (1947).
19. H. Hass, A. Susie, R. Heider, J. Org. Chem., **15,** 8 (1950).
20. H. Burton, J. Duffield, J. Chem. Soc., **1949,** 78.
21. A. Ek, B. Witkop, J. Am. Chem. Soc., **76,** 5579 (1954).
22. A. Finholt, A. Bond, H. Schlasinger, J. Am. Chem. Soc., **69,** 1199 (1947).
23. R. Nystrom, W. Brown, J. Am. Chem. Soc., **69,** 1197 (1947).
24. R. Nystrom, W. Brown, J. Am. Chem. Soc., **69,** 2548 (1947).
25. F. Hochstein, W. Brown, J. Am. Chem. Soc., **70,** 3484 (1948).
26. D. Cook, O. Pierce, M. McBee, J. Am. Chem. Soc., **76,** 83 (1954).
27. R. Nystrom, W. Brown, J. Am. Chem. Soc., **70,** 3738 (1948).
28. R. Gilsdorf, F. Nord, J. Am. Chem. Soc., **72,** 4327 (1950).
29. K. Slotta, H. Heller, Ber., **63,** 3029 (1930).
30. F. Ramirez, A. Burger, J. Am. Chem. Soc., **72,** 2781 (1950).
31. F. Benington, R. Morin, L. Clark, J. Org. Chem., **19,** 11 (1954).
32. F. Benington, R. Morin, L. Clark, J. Am. Chem. Soc., **76,** 5555 (1954).

33. F. Benington, R. Morin, L. Clark, J. Org. Chem., **20**, 1292 (1955).
34. F. Benington, R. Morin, L. Clark, J. Org. Chem., **20**, 102 (1955).
35. K. Hamlin, A. Weston, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2210 (1949).
36. M. Erne, F. Ramirez, Helv. chim. acta, **33**, 919 (1950).
37. F. Benington, R. Morin, L. Clark, J. Org. Chem., **21**, 1470 (1956).
38. R. Gilsdorf, F. Nord, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1837 (1952).
39. H. Moed, J. Van Dijkand, H. Niewind, Rec. trav. chim., **74**, 919 (1955).
40. W. McCarthy, R. Kahl, J. Org. Chem., **21**, 1118 (1956).
41. R. Gilsdorf, F. Nord, J. Org. Chem., **15**, 807 (1950).
42. A. Burger, L. Stein, J. Clements, J. Org. Chem., **22**, 143 (1957).
43. H. Shechter, D. Ley, E. Roberson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4984 (1956).
44. D. Ley, РЖХим., **16**, 50834 (1956).
45. T. Kondo, J. Pharm. Soc. Japan, **48**, 56 (1927); C., **II**, 55 (1928).
46. R. Takamoto, J. Pharm. Soc. Japan, **48**, 22 (1927); C., **I**, 2399 (1928).
47. T. Kondo, Y. Shinozaki, J. Pharm. Soc. Japan, **49**, 276 (1929); C. A., **24**, 5294 (1930).
48. M. P. Y. M. Jansen, Rec. trav. chim., **50**, 291 (1931); C., **I**, 2614 (1931).
49. H. Kondo, S. Ishiwata, Ber., **64**, 1533 (1931).
50. K. Slotta, R. Kethur, Ber., **71**, 59 (1938).
51. G. Barger, J. Eisenbrand, L. Eisenbrand, E. Schlittler, Ber., **66**, 450 (1933).
52. Ikuzaky, J. Pharm. Soc. Japan, **74**, 212 (1954); РЖХим., **13**, 39545 (1956).
53. S. Sugasawa, H. Shigeraha, Ber., **74**, 459 (1941).
54. Y. Tanaka, T. Midzuno, J. Pharm. Soc. Japan, **49**, 47 (1928); C., **I**, 2978 (1929).
55. Y. Tanaka, T. Midzuno, J. Pharm. Soc. Japan, **49**, 255 (1929); C. A., **23**, 3214 (1929).
56. K. Slotta, G. Haberland, Angew. Chem., **46**, 766 (1933).
57. G. Tsatsas, Compt. rend., **229**, 218 (1949); C. A., **44**, 3998 (1950).
58. M. Tomita, H. Watanabe, J. Pharm. Soc. Japan, **58**, 783 (1938); C. A., **33**, 2524 (1939).
59. K. Slotta, G. Szyszka, Ber., **68**, 184 (1935).
60. K. Slotta, G. Szyszka, J. prakt. Chem., [2] **137**, 339 (1933).
61. B. Gordon, A. Alles, J. Am. Chem. Soc., **54**, 271 (1932).
62. A. Sonn, A. Schellenberg, Ber., **50**, 1513 (1917).
63. A. Garcia Ban'us, C., **III**, 1074 (1923).
64. E. Kohler, N. Drake, J. Am. Chem. Soc., **45**, 1281 (1923).
65. H. Bretschneider, K. Beimann, Monatsch., **83**, 71 (1952).
66. B. Reichert, H. Marguardt, Pharmaz., **5**, 10 (1950).
67. A. Skita, Герм. пат. 406149, 1922; C., **I**, 1530 (1925).
68. A. Skita, F. Keil, Ber., **65**, 424 (1932).
69. K. Kindler, E. Brandt, E. Gehlhaar, Lieb. Ann., **511**, 209 (1934).
70. K. Kindler, W. Peschke, Lieb. Ann., **519**, 291 (1935).
71. K. Maurer, B. Schiedt, J. prakt. Chem., **144**, 41 (1936).
72. O. Schales, Ber., **68**, 1579 (1935).
73. O. Schales, J. prakt. Chem., **144**, 214 (1936).
74. Синтезы органических препаратов, сб. I, ИЛ, 1949, стр. 357.
75. G. Hahn, K. Stiehl, Ber., **71**, 2154 (1938).
76. G. Hahn, F. Rumpf, Ber., **71**, 2145 (1938).
77. H. Cere de Mauny, Bull. Soc. chim., **7**, 133 (1940).
78. J. Sowden, H. Fischer, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1048 (1947).
79. H. Smith, W. Bedoit, J. phys. col. Chem., **55**, 1085 (1951).
80. G. Stochdorph, O. Schickh, C., **1953**, 1721; Герм. пат. 848197, 1944.
81. H. Hass, Ind. Eng. Chem., **35**, 1147 (1943).
82. A. Ruhrchemie, Англ. пат. 706723, 1954; C. A., **49**, 11014 (1955).
83. W. Noland, R. Lange, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1203 (1959).
84. R. V. Heinzelman, Org. Syntheses, **IV**, 573 (1963).

85. Л. Б. Шагалов, Н. П. Сорокина, Н. Н. Суворов, ЖОХ, **34**, 1592 (1964).
86. E. T. McBee, D. J. Cook, O. R. Pierce, Пат. США 2997505; C. A., **56**, 320e (1962).
87. L. V. Fennoy, J. Org. Chem., **26**, 4696 (1961).
88. А. П. Терентьев, Р. А. Грачева, ЖОХ, **32**, 2231 (1962).
89. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров, Р. А. Иванова, ЖОХ, **33**, 3512 (1963).
90. А. И. Киприанов, Т. М. Вербовская, ЖОХ, **33**, 479 (1963).
91. А. И. Киприанов, Т. М. Вербовская, ЖОХ, **32**, 3705 (1962).
92. W. R. N. Williamson, J. Chem. Soc., **1962**, 2833.
93. Л. Н. Яхонтов, М. Я. Урицкая, М. В. Рубцов, ЖОрХ, **1** (11), 2040 (1965).
94. W. K. Seifert, P. C. Condit, J. Org. Chem., **28**, 265 (1963).
95. W. K. Seifert, Пат. США 3156723; C. A., **62**, 3954h (1965).
96. P. Nobl, Jr., F. G. Borgardt, W. L. Reed, Chem. Rev., **64** (1), 34 (1964).
97. К. М. Дюмов, И. С. Белостоцкая, ЖОХ, **32**, 2661 (1962).
98. Л. Х. Фрейдлин, Е. Ф. Литвин, В. М. Чурсина, ДАН СССР, **155**, 1144 (1964).
99. А. А. Смирнова и др., Бюлл. ВНИИсинтезбелок, вып. X, 28 (1965).
100. Л. А. Бочарова, В. В. Перекалин, А. С. Полянская, Авт. свид. № 166706, 1964.
101. К. К. Бабиевский, В. М. Беликов, Н. А. Тихонова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 89 (1965).
102. К. К. Бабиевский, В. М. Беликов, Н. А. Тихонова, Изв. АН СССР. ОХН, № 4, 750 (1965).
103. F. Benington, R. D. Morin, L. C. Clark, Jr., J. Org. Chem., **25**, 1542 (1960).
104. О. А. Родина, В. П. Мамаев, ЖОХ, **34**, 2146 (1964).
105. С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский, С. С. Новиков, Успехи химии, **35**, № 1, 43 (1966).

Глава XII

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ, ГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ, ОКИСЛЕНИЕ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

1. Галогенирование

Непредельные нитросоединения (в хлороформе, четыреххлористом углероде и сероуглероде) на холоду или при нагревании присоединяют хлор или бром по месту двойной связи и образуют дигалогенопроизводные,[1–7] которые легко дегидрогалогенируются, превращаясь в соответствующие галогенонитроалкены и арилгалогенонитроалкены.

В качестве мягкого бромирующего средства предложено применять продукты присоединения брома к солям третичных циклических аминов, в частности пиридина,[8] однако этот метод не имеет существенных преимуществ.[6]

Галогены присоединяются к непредельным нитросоединениям по гетеролитическому механизму. Так как нитрогруппа является сильным электроноакцептором, то электрофильное присоединение проходит значительно медленнее, чем в стироле.[9] По скорости присоединения галогена к этиленовой связи β-нитростирол и другие жирноароматические непредельные соединения располагаются в следующий ряд:

$$C_6H_5CH{=}CH_2 > C_6H_5CH{=}CHCOOH > C_6H_5CH{=}CHCHO >$$
$$> C_6H_5CH{=}CHNO_2$$

При наличии у этиленовой связи двух электрофильных заместителей галоген не присоединяется[10, 11, 20] или реагирует в очень жестких условиях. Так, *виц*-динитроалкены[12] взаимодействуют лишь с жидким хлором при длительном стоянии на солнечном свету.

1-Бром-1-нитроалкены с трудом присоединяют бром; подобные соединения с ароматическими радикалами ($R—CH{=}CBrNO_2$) не бромируются по двойной связи.[11]

Трииоднитроэтилен при нагревании с бромом в трубке превращался в гексабромэтан.[21] Бромирование 1-фурилнитро-2-хлор-2-этилена приводит к 1-(5′-бромфурил)-нитро-2-хлор-2-этилену.

1, 4-Динитробутадиены-1, 3 в обычных условиях присоединяют бром значительно медленнее, чем мононитроалкены. Однако его нуклеофильное бромирование при каталитическом участии сильных кислот протекает с большими скоростями (Э. С. Липина, В. В. Перекалин[19]).

1, 4-Динитробутадиен-1, 3 (I), одновременно присоединяя 2 *моль* брома, образует в качестве единственного продукта бромирования нестойкий 1, 4-динитро-1, 2, 3, 4-тетрабромбутан (II), который легко (при перекристаллизации) дегидробромируется в 1, 4-динитро-1, 4-дибромбутадиен-1, 3 (III). Строение динитродибромбутадиена подтверждено спектром КРС, в котором обнаружены линии, соответствующие полносимметричному колебанию нитрогруппы с частотой 1315 $см^{-1}$ и колебанию двойной связи с частотой 1595 $см^{-1}$, близкие соответствующим частотам других β-нитро-β-бромалканов.

1, 4-Динитро-2, 3-диметилбутадиен-1, 3 (IV) в тех же условиях реагирует с одним молем брома и образует твердый бесцветный дибромид, которому на основании исследования ИК-спектров приписано строение 1, 4-динитро-1, 4-дибром-2, 3-диметилбутена-2 (V); одновременно выделяется неидентифицированное светло-желтое масло, разлагающееся при перегонке в вакууме (10^{-1} *мм*). Дибромид (V) лишь медленно присоединяет второй моль брома.

В ИК-спектрах дибромида (V) и модельного 1, 4-динитро-2, 3-диметилбутена-2 присутствуют две полосы, соответствующие симметричному и асимметричному колебанию нитрогруппы, причем у модельного соединения их частоты имеют значения 1550 и 1368 $см^{-1}$, а у дибромида (V) соответственно 1578 и 1347 $см^{-1}$.

Смещение полос поглощения на 20—30 *см*$^{-1}$ характерно для α-галогенонитросоединений, а наличие лишь двух полос для нитрогрупп свидетельствует о симметричном положении двух атомов брома по отношению к нитрогруппам:

$$\underset{\text{I}}{O_2N{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NO_2} \xrightarrow[(HBr)]{2Br_2} \underset{\text{II}}{O_2N{-}CHBr{-}CHBr{-}CHBr{-}CHBr{-}NO_2} \xrightarrow{-2HBr} \underset{\text{III}}{O_2N{-}C(Br){=}CH{-}CH{=}C(Br){-}NO_2}$$

$$\underset{\text{IV}}{O_2N{-}CH{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH{-}NO_2} \xrightarrow[(HBr)]{Br_2} \underset{\text{V}}{O_2N{-}CHBr{-}C(CH_3){=}C(CH_3){-}CHBr{-}NO_2} \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{VI}}{O_2N{-}CHBr{-}CBr(CH_3){-}CBr(CH_3){-}CHBr{-}NO_2}$$

Различный характер присоединения брома к соединениям I и IV, очевидно, связан с пространственными затруднениями, создаваемыми метильными группами, и эффектом гиперконъюгации, повышающим электронную плотность на β-углеродном атоме в соединении IV.

Фенильные радикалы в динитродифенилбутадиенах создают значительные препятствия реакции бромирования: 1, 4-динитро-2, 3-дифенилбутадиен-1, 3 взаимодействует с бромом лишь при многодневной обработке избытком галогена; в аналогичных условиях 1, 4-динитро-1, 4-дифенилбутадиен-1, 3 не бромируется.

2. Гидрогалогенирование

Безводный бромистый водород в хлороформе не присоединяется к β-нитростиролу.[1] В ледяной уксусной кислоте он реагирует с нитрокоричным эфиром,[10] однако вследствие легко наступающего дегидрогалогенирования продукт присоединения не удается выделить.

Сухой хлористый водород в эфире при 0° С взаимодействует с нитроалкенами, образуя 1, 2-дихлорнитрозосоединения, которые при наличии α-водородного атома перегруппировываются в 1, 2-дихлороксимы,[14] превращающиеся при гидролизе в α-хлор- или α-оксикарбоновые кислоты.

Реакция протекает, по-видимому, по следующей схеме:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{matrix} NO_2 \\ R'' \end{matrix} \xrightarrow{HCl} \left[\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CCl{-}\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{C}}{=}N<\!\!\begin{matrix} \nearrow O \\ OH \end{matrix} \right] \xrightarrow{HCl}$$

$$\longrightarrow \left[\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CCl{-}\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{CCl}}{-}\overset{\nearrow O}{N}HOH \right] \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CCl{-}\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{CCl}}{-}NO$$

если R″—H, то

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CCl{-}\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{CCl}}{=}NOH \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CCl{-}COOH$$

Так, например, при действии безводного хлористого водорода на 1-нитро-2-метилпропен-1 образуется α, β-дихлоризобутилальдоксим, превращающийся при кипячении с водой в β-оксимасляную кислоту.[14] Аналогичным образом β-нитростирол с концентрированной соляной кислотой дает α-хлорфенилуксусную кислоту.[1]

Механизм реакции, основанный на 1, 4-присоединении, подтверждается тем, что 1-нитро-2-хлоралкены в тех же условиях не взаимодействуют с хлористым водородом. Длительное нагревание с концентрированной соляной кислотой разлагает непредельные нитросоединения. Этиловый эфир 2-нитро-1′-(4′-нитрофенил)-акриловой кислоты при постепенном добавлении соляной кислоты и одновременном действии водяного пара гидролизуется с образованием *n*-нитробензойного альдегида.[10]

3. Окисление

Непредельные нитросоединения окисляются водным раствором перманганата калия до карбоновых кислот. Так, 4-нитро-3-хлорбутен-3, 6-нитро-5-хлордекен-5 и 2-нитро-1-хлор-1-фенилгексен-1 превращаются соответственно в пропионовую, валериановую и бензойную кислоты.[28]

Производные β-нитростирола при действии сильных окислителей (например, хромовый ангидрид в ледяной уксусной кислоте) с хорошим выходом дают соответствующие производные бензойной кислоты.[1] В более мягких условиях (перманганат калия в водном растворе ацетона при комнатной температуре) окисление останавливается на стадии образования бензойного альдегида.[6, 10] Аналогичным образом окисляются *виц*-динитроалкены.[12] Озонирование 3-нитрогексена-3 приводит к образованию пропионового альдегида.[15]

4. Гидролитическое расщепление

Длительное нагревание с водой непредельных нитросоединений приводит к образованию соответствующих альдегидов или кетонов и нитрометана. Так, 1-нитро-2-метилпропен-1 при нагревании с водой при 100° С в запаянной трубке в течение 60 *ч* распадается на ацетон и нитрометан.[2] β-Нитростирол гидролизуется лишь при 150° С с образованием бензойного альдегида.[1] Производные α-нитрокоричной кислоты при длительном кипячении с водой также превращаются в производные бензойного альдегида и нитрометан:[10]

$$R\text{-}C_6H_4\text{—}CH{=}C(NO_2)COOC_2H_5 \longrightarrow R\text{-}C_6H_4\text{—}CHO + CH_3\text{—}NO_2 + C_2H_5OH$$

1-(4′-Нитрофенил)-2-нитро-2-бромэтилен и 1-(2′-нитрофенил)-2-нитро-2-бромэтилен в аналогичных условиях дают *п*- и *о*-нитробензальдегиды.[25]

Концентрированная серная кислота растворяет на холоду непредельные нитросоединения, регенерирующиеся при разбавлении сернокислотных растворов. Нагревание до 100° С вызывает распад производных β-нитростирола с получением окиси углерода, производных бензойного альдегида и гидроксиламина, которые образуют оксим и воду:[10]

$$O_2N\text{—}C_6H_4\text{—}CH{=}CH\text{—}NO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} O_2N\text{—}C_6H_4\text{—}CH{=}NOH + CO + H_2O$$

Аналогично действие разбавленной серной кислоты.[3,16] Кипячение с 20% серной кислотой превращает α-анилино-(морфолино, циклогексиламино)-β-нитростиролы в α-нитроацетофенон.[24]

Вторичные арилнитроалкены при этом расщепляются на соответствующие альдегиды и кислоты:

$$RCH{=}C(R')\text{—}NO_2 \xrightarrow{H_2O\ (H_2SO_4)} RCHOH\text{—}CH(R')\text{—}NO_2 \longrightarrow RCHO + R'CH_2\text{—}NO_2$$

$$R'CH_2\text{—}NO_2 \xrightarrow{H_2O\ (H_2SO_4)} R'COOH + NH_2OH$$

Нитроалкены превращаются под влиянием концентрированной азотной кислоты в нитраты соответствующих α-оксикислот:[17]

$$RCH{=}CH\text{—}NO_2 \xrightarrow{HNO_3} RCH(ONO_2)COOH$$

R—CH_3; C_2H_5.

Первичные нитроалкены, как правило, растворяются в щелочах; при быстром подкислении раствора удается выделить исходный продукт.[2] Однако при комнатной температуре их щелочные растворы подвергаются разложению,[2] особенно легко оно происходит при нагревании, приводя к образованию альдегидов или оксимов.

Спиртовый раствор гидроокиси калия гидролизует α-хлор-β-нитростирол в бензойную кислоту.[27]

Аналогичному разложению подвергаются непредельные нитроарилкетоны.[18, 26] Например, β-нитрофенилвинилкетоны расщепляются щелочами до бензойного альдегида.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Briebs, Lieb. Ann., **225**, 343 (1884).
2. L. Haitinger, Lieb. Ann., **193**, 368 (1878).
3. H. Hass, A. Susie, R. Heider, J. Org. Chem., **15**, 13 (1950).
4. J. Baker, J. Chem. Soc., **1931**, 2421.
5. P. Neber, Lieb. Ann., **526**, 277 (1936).
6. B. Reichert, Ber., **68**, 445 (1935).
7. D. Worral, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2841 (1938); **61**, 2449 (1939); **62**, 2969 (1940).
8. K. Rosenmund, W. Kuhnhem, Ber., **56**, 1262, 2042 (1923).
9. J. Ting, P. Robertsonn, J. Chem. Soc., **1947**, 628.
10. P. Friedländer, Lieb. Ann., **229**, 210 (1885).
11. J. Loevenich, J. Koch, U. Pucknaf, Ber., **63**, 636 (1930). J. Loevenich, H. Gerber, Ber., **63**, 1707 (1930).
12. L. Clapp, J. Brown, Z. Zeftel, J. Org. Chem., **15**, 1043 (1950).
13. P. Ruggli, O. Schetty, Helv. chim. acta, **23**, 718 (1940).
14. R. Heath, J. Rose, J. Chem. Soc., **1947**, 1485.
15. D. Nightingale, J. Janes, J. Am. Chem. Soc., **66**, 353 (1944).
16. H. Hass, E. Riley, Chem. Rev., **32**, 414 (1946).
17. В. М. Беликов, Л. В. Ершова, С. С. Новиков, ЖОХ, **30**, 191 (1960).
18. A. Dornow, Lieb. Ann., **602**, 14 (1957).
19. Э. С. Липина, В. В. Перекалин, ЖОХ, **34**, 3644 (1964).
20. H. H. Schulbach, W. Koh, Lieb Ann., **594**, 59 (1955).
21. H. Biltz, E. Kedesdy, Ber., **33**, 2190 (1900).
22. З. Н. Назарова, ЖОХ, **24**, 575 (1954); **25**, 539 (1955).
23. S. W. Tinsley, J. Org. Chem., **26**, 4723 (1961).
24. R. D. Campbell, F. J. Schultz, J. Org. Chem., **25**, 1877 (1960).
25. B. Flürscheim, J. prakt. Chem., **66**, 16 (1902).
26. М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР. ОХН, № 5, 899 (1963).
27. R. Perrot, R. Berger, Comp. rend., **235**, 195 (1952).
28. H. Schulbach, A. Braun, Lieb. Ann., **627**, 28 (1959).
29. Mitsuo Masaki, Masaki Ohta, Bull. Chem. Soc. Japan., **35**, 1809 (1962).

Таблица 1

Дигалогенонитроалканы и дигалогенарилнитроалканы

$$R{-}CH{=}C\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown R'\end{matrix} \xrightarrow{\text{Гал}_2} R{-}\underset{\text{Гал}}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{\text{Гал}}{\underset{|}{C}}\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown R'\end{matrix}$$

№ п. п.	Полученное вещество	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Выход, вес. %	Литература
1	$CH_3CH_2CBrCH_2Br$ | NO_2	—	98,4/10	—	3
2	$CH_3CHBrCBrCH_3$ | NO_2	60	—	—	3
3	$CH_3CH_2CBrCHBrCH_3$ | NO_2	—	102,8/10	87,5	3
4	$CH_3CH_2CClCHClCH_3$ | NO_2	—	69,4/10	—	3
5	$CH_3CH_2CH_2CHClCClCH_3$ | NO_2	—	89,6/10	—	3
6	$CH_3(CH_2)_3CBrCH_2Br$ | NO_2	—	107—109/7	40	29
7	$CH_3(CH_2)_2CHBrCBrCH_3$ | NO_2	—	113/10	—	3
8	$CH_3(CH_2)_2CBrCHBrCH_3$ | NO_2	—	111,8/10	—	3
9	$(CH_3)_2CHCH_2CBrCH_2Br$ | NO_2	—	106—108/7	92	29
10	$CH_3(CH_2)_2CHBrCBrCH_2CH_3$ | NO_2	—	115,5/10	—	3
11	$CH_3(CH_2)_3CBrCHBrCH_2CH_3$ | NO_2	—	122—124/10	—	3

№ п. п.	Полученное вещество	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
12	$CH_3(CH_2)_2CHClCCl(NO_2)CH_2CH_3$	—	90,5/10	—	3
13	$C_6H_5CHClCHCl-NO_2$	30	—	—	1
14	$C_6H_5CHBrCHBr-NO_2$	86	—	—	1
15	$C_6H_5CHBrCBr(NO_2)CH_3$	77—78,5	—	—	1
16	$H_3C-C_6H_4-CHBrCHBr-NO_2$	79—80	—	—	7
17	$I(NO_2)C_6H_3-CHBrCHBr-NO_2$	95	—	~100	7
18	$H_3CO-C_6H_4-CHBrCHBr-NO_2$	95	—	~100	6
19	$(OCH_3)C_6H_4-CHBrCHBr-NO_2$	83	—	90	6
20	$(H_3CO)_2C_6H_3-CHBrCHBr-NO_2$	118	—	~100	6
21	$(H_3CO)_2(Br)C_6H_2-CHBrCHBr-NO_2$	107	—	100	6
22	$H_2C(O)_2C_6H_3-CHBrCHBr-NO_2$	83	—	100	6
23	$C_6H_4(CHBrCHBr-NO_2)_2$	147	—	100	13
24	$O_2N-CHBrCHBrCHBrCHBr-NO_2$	81	—	97	19
25	$O_2N-CHBrC(CH_3)=C(CH_3)CHBr-NO_2$	92—94	—	—	19

Таблица 2

Хлорнитрозосоединения и хлороксимы

$$R{-}C(R'){=}CH{-}NO_2 \longrightarrow R{-}C(Cl)(R'){-}C(Cl){=}NOH \longrightarrow R{-}C(Cl)(R'){-}COOH$$

$$R{-}C(R'){=}C(R''){-}NO_2 \longrightarrow R{-}C(Cl)(R'){-}C(Cl)(R''){-}NO$$

№ п.п.	Полученное вещество: до гидролиза	температура кипения, °C	выход, вес. %	после гидролиза	температура плавления, °C	выход, вес. %	Исходное вещество	Реагент	Литература
1	$CH_2ClCCl{=}NOH$	—	—	$CH_2ClCOOH$	62—63	82	$CH_2{=}CH{-}NO_2$	HCl в сухом эфире	14
2	$CH_3CHClCCl{=}NOH$	78—80/12	80	$CH_3CHClCOOH$	—	2	$CH_3CH{=}CH{-}NO_2$	То же	14
3	$CH_3CCl(NO)CH_2Cl$	48—50/60	45	—	—	—	$CH_3C(NO_2){=}CH_2$	» »	14
4	$CH_3CCl(NO)CHClCH_3$	61—63/40	—	NH_2OH	—	—	$CH_3C(NO_2){=}CHCH_3$	» »	14
5	$(CH_3)_2CClCCl{=}NOH$	79/10	80	$(CH_3)_2CClCOOH$	80	30	$(CH_3)_2C{=}CH{-}NO_2$	» »	14
6	—	—	—	$(CH_3)_2COHCOOH$	—	54	$(CH_3)_2C{=}CH{-}NO_2$	HCl конц.	14

Глава XIII

АЛКОКСИЛИРОВАНИЕ

Еще в 1885 г. П. Фридлендером[1] было отмечено, что 2-нитро-(4′-нитрофенил)-этилен со спиртовым раствором гидроокиси калия образует калиевую соль 2-нитро-1-этокси-1-(4′-нитрофенил)-этана

$$O_2N—C_6H_4CHCH—NOOK \quad (\text{при CH: } OC_2H_5)$$

в свободном виде быстро распадающуюся на исходные продукты. Через 20 лет И. Мейзенгеймер[2] установил, что метилат (или этилат) натрия при комнатной температуре мгновенно присоединяется к нитростиролу с образованием метоксильного производного:

$$C_6H_5CH{=}CH—NO_2 \xrightarrow[CH_3ONa]{CH_3OH} C_6H_5CH(OCH_3)CH_2—NO_2$$

Однако полученное метоксильное производное нестойко и в спиртово-щелочном растворе постепенно превращается в продукт димеризации 1,3-дифенил-1-метокси-2,4-динитробутан:[2, 3]

$$C_6H_5CH{=}CH—NO_2 \xrightarrow{CH_3ONa} C_6H_5CH(OCH_3)—CH{=}NOONa \rightleftarrows C_6H_5CH(OCH_3)—CH_2—NO_2$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5CH(OCH_3)—CH(NO_2)—CH(C_6H_5)—CH_2—NO_2$$

Способность нитроарилалкенов к присоединению спиртов зависит от их строения.[4] Так, 2-бром-2-нитро-1-фенилэтилен,[5] 1-(4′-нитрофенил)-2-бром-2-нитроэтилен,[6, 7] 1-(4′-метоксифенил)-2-нитропропен-1[8] образуют с метилатом (этилатом) натрия при комнатной температуре мономолекулярные продукты присоединения.

Замещенные нитростильбена[9] реагируют со спиртами с трудом. Способность к присоединению алкоксигрупп слабо выражена у метоксильных производных β-нитростирола.

Позднее было установлено, что в присутствии основных катализаторов (метилат, этилат натрия) со спиртами реагируют также и нитроалкены.[10—12]

Взаимодействие спиртов с 3-нитро-1,1,1-трихлорпропеном-2,[13] в котором двойная связь активирована сопряжением с нитрогруппой и противоположно направленным индуктивным эффектом трех атомов хлора, протекает легко без катализатора. Так, спиртовый раствор 3-нитро-1,1,1-трихлорпропена-2 (избыток спирта 2—4 *моль*) нагревался при 100—120° С от 1 до 4 дней. Затем спирт, не вступивший в реакцию, отгонялся и продукт перегонялся в вакууме.

Таким путем была получена с хорошими выходами серия различных нитроэфиров, включая продукт реакции с этиленгликолем — 3-нитро-1, 1, 1-трихлор-2-(2′-оксиэтокси)-пропан.[14]

Реакция 2-нитро-1, 1-дифенилэтилена с *трет*-бутилатом калия приводит к 1, 1, 4, 4-тетрафенилтриену[20] с выходом 7,6%:

$$(C_6H_5)_2 C{=}CH{-}NO_2 \xrightarrow{(CH_3)_3COK} (C_6H_5)_2 C{=}C{=}C{=}C(C_6H_5)_2$$

Было обнаружено, что арилдинитродиалкены также склонны к присоединению спиртов. Так, реакция 1, 4-*бис*-(β-нитро-β-бромвинил)-бензола с метилатом калия, с последующей обработкой калиевой соли водой, приводила к выделению 1, 4-*бис*-(β-нитро-α-метокси-β, β-дибромэтил)-бензола.[15]

Реакция непредельных нитросоединений со спиртами открывает широкие возможности для получения разнообразных нитроэфиров, легко превращающихся в аминоэфиры, которые, по мнению некоторых авторов,[10, 13] могут обладать высокой фармакологической активностью. Кислотный гидролиз алкокси и ароксинитроалканов может стать методом синтеза замещенных по гидроксильной группе α-оксикетонов и α-оксикислот[23, 24].

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Friedländer, J. Mähly, Lieb. Ann., **229**, 224 (1885).
2. J. Meisenheimer, F. Heim, Ber., **38**, 467 (1905).
3. J. Meisenheimer, F. Heim, Lieb. Ann., **355**, 260 (1907).
4. H. Hass, E. Riley, Chem. Rev., **32**, 414 (1943).
5. J. Thiele, S. Haeckel, Lieb. Ann., **325**, 8 (1902).
6. J. Thiele, S. Haeckel, Lieb. Ann., **325**, 15 (1902).
7. B. Flürscheim, J. prakt. Chem., **66**, 16 (1902).
8. J. Meisenheimer, L. Jochelson, Lieb. Ann., **355**, 293 (1907).
9. B. Flürscheim, E. Holmes, J. Chem. Soc., **1932**, 1458.
10. A. Lambert, C. W. Scalfe, A. Wilder-Smith, J. Chem. Soc., **1947**, 1474.
11. W. Seagers, P. Elving, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2947 (1949).
12. J. Loevenich, J. Koch, U. Pucknat, Ber., **63**, 636 (1930).
13. B. Thompson, S. Louloudes, R. Furmer, F. Evans, H. Burkett, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5006 (1953).
14. H. Burkett, G. Nelson, W. Wright, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5812 (1958).
15. D. Worrall, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3253 (1940).
16. H. Hopff, M. Capaul, Helv. chim. acta, **43**, 1898 (1960).
17. H. Shechter, H. L. Cates, Jr., J. Org. Chem., **26**, 51 (1961).
18. E. T. McBee, D. J. Cook, O. R. Pierce, Пат. США 2997505, 1961; C. A., **56**, 320e (1962).
19. J. C. Sowden, M. L. Offedahl, A. Kirkland, J. Org. Chem., **27**, 1791 (1962).
20. W. M. Jones, C. D. Braddus, J. Org. Chem., **26**, 2316 (1961).
21. М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 899 (1963).
22. Л. П. Залукаев, А. С. Соловьев, ЖОХ, **34**, 2567 (1964).
23. В. В. Перекалин, А. К. Петряева, М. М. Зобачева, Э. Л. Метелкина, ДАН СССР, **116** (5), 1929 (1966).
24. В. В Перекалин, А. К. Петряева, М. М. Зобачева, Авт. свид. № 168284, бюлл. № 4, 1965.

Таблица

Алкокси- и ароксинитроалканы

$$\underset{\displaystyle R'}{CH}{=}\underset{\displaystyle R}{C}{-}NO_2 + R''OH \longrightarrow R''O{-}\underset{\displaystyle R'}{CH}{-}\underset{\displaystyle R}{CH}{-}NO_2$$

№ п. п.	Полученное вещество	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
1	$H_3COCH_2CH_2OCH_2CH_2{-}NO_2$	81—84/0,5	31	10
2	$CH_3(CH_2)_3CH_2OCH_2CH_2{-}NO_2$	52/0,005	20	16
3	$H_3CO\underset{\displaystyle CH_3}{CH}CH_2{-}NO_2$	62/12	42	10
4	$CH_3(CH_2)_2CH_2O\underset{\displaystyle CH_3}{CH}CH_2{-}NO_2$	98—101/14	60,6	10
5	$H_3COCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{CH}{-}NO_2$	61—64/14	41	10
6	$(CH_3)_2CHCH_2O\underset{\displaystyle CH_3}{CH}CH_2{-}NO_2$	55—59/2	44	17
7	$H_3CO\underset{\displaystyle CH_3\ CH_3}{C}CH_2{-}NO_2$	75/15	65	10
8	$CH_3(CH_2)_3CH_2O\underset{\displaystyle CH_3\ CH_3}{C}CH_2{-}NO_2$	75/1	27,8	10
9	$H_3CO\underset{\displaystyle CH_3}{CH}{-}\underset{\displaystyle CH_3}{CH}{-}NO_2$	61—63/15	—	10
10	$H_3COCH_2\underset{\displaystyle C_2H_5}{CH}{-}NO_2$	75—75,5/10	40—50	11
11	$H_5C_2OCH_2\underset{\displaystyle C_2H_5}{CH}{-}NO_2$	83—83,2/10	40—50	11
12	$CH_3CH_2CH_2OCH_2\underset{\displaystyle C_2H_5}{CH}{-}NO_2$	94,5—95/10	40—50	11
13	$H_3CO\underset{\displaystyle C_2H_5}{CH}CHBr{-}NO_2$	88—89/12	72	12
14	$H_5C_2O\underset{\displaystyle C_2H_5}{CH}CHBr{-}NO_2$	98/12	62	12

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
15	$H_5C_2OCHCH_2CH_2CH_3$ | $CH_2—NO_2$	76/29	—	18
16	$H_3COCHCH_2CH_2CH_3$ | $CHBr—NO_2$	102—103/12	71	12
17	$H_5C_2OCHCH_2CH_2CH_3$ | $CHBr—NO_2$	115/14	69	12
18	$H_3COCHCCl_3$ | $CH_2—NO_2$	94/18	99	13
19	$H_5C_2OCHCCl_3$ | $CH_2—NO_2$	130/25	95,9	13
20	$CH_3CH_2CH_2OCHCCl_3$ | $CH_2—NO_2$	136/20	92,5	13
21	$(CH_3)_2\ CHOCHCCl_3$ | $CH_2—NO_2$	105/6	52,1	13
22	$CH_3\ (CH_2)_2\ CH_2OCHCCl_3$ | $CH_2—NO_2$	101/3	98,1	13
23	$(CH_3)_2\ CHCH_2OCHCCl_3$ | $CH_2—NO_2$	106/5	98,1	13
24	$CH_3\ (CH_2)_3\ CH_2OCHCCl_3$ | $CH_2—NO_2$	117/3	89	13
25	$(CH_3)_2\ CHCH_2CH_2OCHCCl_3$ | $CH_2—NO_2$	110/3	98,3	13
26	$CH_3\ (CH_2)_4\ CH_2OCHCCl_3$ | $CH_2—NO_2$	128/5	92,2	13
27	$CH_3\ (CH_2)_2\ CHCH_2OCHCCl_3$ | | CH_3 $CH_2—NO_2$	124/2	55,4	13
28	$(C_2H_5)_2\ CHCH_2OCHCCl_3$ | $CH_2—NO_2$	109/1	62,3	13

№ п. п.	Полученное вещество	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
29	$(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)OCH(CH_2{-}NO_2)CCl_3$	101/2	60,3	13
30	$CH_3(CH_2)_5CH_2OCH(CH_2{-}NO_2)CCl_3$	131/2	90,5	13
31	$CH_3(CH_2)_6CH_2OCH(CH_2{-}NO_2)CCl_3$	121/1	93	13
32	$CH_3(CH_2)_5CH(CH_3)OCH(CH_2{-}NO_2)CCl_3$	131/2	60,1	13
33	$CH_3(CH_2)_8CH_2OCH(CH_2{-}NO_2)CCl_3$	156/1	75	13
34	$C_6H_{11}{-}OCH(CH_2{-}NO_2)CCl_3$ (циклогексил, кольцо с H)	125/2	58,5	13
35	$C_6H_{11}{-}CH_2OCH(CH_2{-}NO_2)CCl_3$ (циклогексил, кольцо с H)	127/1	77,6	13
36	$H_3C{-}C_6H_{10}{-}OCH(CH_2{-}NO_2)CCl_3$ (кольцо с H)	130/2	38,8	13
37	$C_6H_5CH_2CH_2OCH(CH_2{-}NO_2)CCl_3$	147/1	87,5	13
38	$C_6H_5(CH_2)_2CH_2OCH(CH_2{-}NO_2)CCl_3$	150/1	77	13
39	$C_6H_5(CH_2)_3CH_2OCH(CH_2{-}NO_2)CCl_3$	167/1	66,8	13
40	$C_6H_5OCH_2CH_2OCH(CH_2{-}NO_2)CCl_3$	59—60 (т. пл.)	14,6	13
41	$HOCH_2CH_2OCH(CCl_3)CH_2{-}NO_2$	134—137/2,5	72	14
42	$H_3COCH(CH_2{-}NO_2)(CHOCOCH_3)_3CH_2OCOCH_3$	т. пл. 99—100	26	19

№ п. п.	Полученное вещество	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
43	$H_3COCH(CHOH)_3CH_2OH$ (у CH — $CH_2{-}NO_2$)	т. пл. 65—67	93	19
44	$H_3COCH(CHOH)_4CH_2OH$ (у CH — $CH_2{-}NO_2$)	т. пл. 162—163	38	19
45	$H_3COCHC_6H_5$ (у CH — $CH_2{-}NO_2$)	135—136/12	62	2
46	$H_3COCH{-}CH{-}CHC_6H_5$ (заместители: C_6H_5, NO_2, $CH_2{-}NO_2$)	т. пл. 151—152	15,35	2,3
47	$H_5C_2OCHC_6H_5$ (у CH — $CH_2{-}NO_2$)	136—137/12	—	2
48	$H_5C_2OCH{-}CH{-}CHC_6H_5$ (заместители: C_6H_5, NO_2, $CH_2{-}NO_2$)	т. пл. 156	20	2,3
49	$H_3CO{-}C_6H_4{-}CHOC_2H_5$ (у CH — $C_6H_5CH{-}NO_2$)	т. пл. 107—108	55	9
50	$H_3COCHCHBr{-}NO_2$ (у CH — C_6H_5)	159/16	97	5
51	$O_2N{-}C_6H_4{-}CHOCH_3$ (у CH — $CHBr{-}NO_2$)	т. пл. 126,5—127	—	6
52	$O_2N{-}C_6H_4{-}CHOCH_3$ (у CH — $CBr_2{-}NO_2$)	т. пл. 160	—	6
53	$C_6H_4(NO_2){-}CHOC_2H_5$ (у CH — $CBr_2{-}NO_2$)	т. пл. 70,5	—	7
54	$C_6H_4(NO_2){-}CHOC_2H_5$ (у CH — $CBr_2{-}NO_2$)	т. пл. 98—99	—	7

№ п. п.	Полученное вещество	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
55	$O_2N-C_6H_4-CH(OC_2H_5)-CBr_2-NO_2$	т. пл. 145,5	—	7
56	$H_3COCH(C_6H_5)-CH(CH_3)-NO_2$	138—141/16	87	10
57	$H_3CO-C_6H_4-CH(OCH_3)-CH(CH_3)-NO_2$	172—174/12—14	—	8
58	$H_3CO-C_6H_4-CH(OCH_2)-CBr(CH_3)-NO_2$	т. пл. 76	—	8
59	$H_3COCH(COC_6H_5)-CH_2-NO_2$	т. пл. 52	43	21
60	$O_2N-CBr_2CH(OCH_3)-C_6H_4-CH(OCH_3)CBr_2-NO_2$	т. пл. 215—216	—	15

Глава XIV

ТИЕНИРОВАНИЕ

1. Присоединение сероводорода и тиоспиртов

Сероводород без катализатора легко присоединяется к непредельным нитросоединениям;[1] первоначально получается 2-нитроалкил(арил)тиол-1 (I), образующий со вторым молем нитроалкена динитроалкил(арил)сульфид (II):

$$O_2N-C(R)=CH(R') \xrightarrow{H_2S} \underset{I}{O_2N-CH(R)-CH(R')-SH} + CH(R')=C(R)-NO_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{II}{O_2N-CH(R)-CH(R')-S-CH(R')-CH(R)-NO_2}$$

R — H, алкил; R′ — алкил, арил, гетерил.

Активность ароматических тиоспиртов в реакции с нитроалкенами зависит от строения последних. Так, в некоторых случаях присоединение протекает без катализатора, в других — в присутствии катализатора пиперидина.[2, 3]

2-Нитро-(4′-нитрофенил)-этилен[4] легко реагирует с тиофенолами при нагревании на водяной бане в течение 30 *мин.*

Пиридин катализирует присоединение бензилтиола к этиловому эфиру α-нитро-β-метилкротоновой кислоты[2] и тиофенола к β-нитростиролу и его замещенным в бензольном кольце (*п*-метил-, *п*-изопропил-, *п*-метокси, 3,4-диметокси-)[3] с образованием нитросульфидов с выходом 50—100%.

Нитросульфиды восстанавливаются до аминосульфидов и окисляются 30% перекисью водорода до соответствующих сульфитов:

$$O_2N-CH_2CH(R)-SR' \xrightarrow{\text{„H"}} H_2N-CH_2CH(R)-SH$$

$$O_2N-CH_2CH(R)-SR' \xrightarrow{H_2O_2} O_2N-CH_2CH(R)-SO_2R' \xleftarrow{R'SO_2H} O_2N-CH=CH-R$$

R, R′ — алкил, арил.

Нитросульфоны ароматического ряда были синтезированы также взаимодействием арилнитроалкенов с сульфиновыми кислотами, легко присоединявшимися по месту двойной связи.

Так, β-нитростирол гладко реагировал с бензол-, *п*-толуол-, *п*-ацетаминобензол- и бензилсульфиновыми кислотами.[3]

Нитротиоспирты, нитросульфиды интересны возможностью превращения в 1,2-тиоламины, нашедшие применение в качестве защитных средств от ионизирующих излучений.[5]

2. Сульфирование

Присоединение гидросульфита натрия к непредельным нитросоединениям[6] представляет собой редко встречающийся способ сульфирования органических веществ, интересный последующим превращением 1, 2-нитросульфокислот в 1, 2-аминосульфокислоты:[3]

$$O_2N-C(R)=CH(R') \xrightarrow{NaHSO_3} O_2N-CH(R)-CH(R')-SO_3Na \xrightarrow{\text{«H»}} H_2N-CH(R)-CH(R')-SO_3Na$$

R—H, алкил; R′—H, алкил, арил, гетерил.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Heath, A. Lambert, J. Chem. Soc., **1947**, 1477.
2. R. Trave, Gaz. chim. ital., **79**, 233 (1949).
3. L. Cason, C. Wanser, J. Am. Chem. Soc., **73**, 142 (1951).
4. A. Mustafa, A. Hamid, E. Harnash, M. Kamel, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3860 (1955).
5. Ф. Ю. Рачинский, А. С. Мазжухин, Н. М. Славачевская, Л. И. Танк, Усп. хим., **28**, 1488 (1959).
6. R. Heath, H. Piggott, J. Chem. Soc., **1947**, 1481.
7. O. Schickh, Ang. Chem., **62**, 553 (1950).

Таблица 1

Нитроалкан- и арилнитроалкантиолы

Нитроалкан- и арилнитроалкансульфиды

$$O_2N-\underset{R'}{C}=\underset{R''}{C}-R \xrightarrow{R'''SH} O_2N-\underset{R'}{CH}-\overset{R}{\underset{R''}{C}}-SR'''$$

№ п.п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Выход, вес. %	Литература
		нитроалкен	серусодержащее соединение				
1	$O_2N—CH_2CH_2—SH$	$O_2N—CH{=}CH_2$	H_2S	—	86—87/14	17	1
2	$(O_2N—CH_2CH_2)_2S$	$O_2N—CH{=}CH_2$	H_2S	—	140—144/0,2	23,6	1
3	$O_2N—CH_2CH(CH_3)—S—C_6H_5$	$O_2N—CH{=}CHCH_3$	$C_6H_5—SH$	—	110—111/0,1	78	1
4	$O_2N—CH(CH_3)CH_2—SH$	$O_2N—C(CH_3){=}CH_2$	H_2S	—	83/12	7	1
5	$O_2N—CH(CH_3)CH_2—S—CH_2(CH_2)_2CH_3$	$O_2N—C(CH_3){=}CH_2$	$CH_3(CH_2)_2CH_2—SH$	—	124—128/13	59	1
6	$(O_2N—CH(CH_3)CH_2)_2S$	$O_2N—C(CH_3){=}CH_2$	H_2S	—	110/0,04	12,5	1
7	$O_2N—CH(CH_3)—CH(CH_3)—S—CH_3$	$O_2N—C(CH_3){=}CHCH_3$	$CH_3—SH$	—	91—98/15	34	1

8	$O_2N—CH_2C(CH_3)_2—SH$	$O_2N—CH=C(CH_3)_2$	H_2S	—	68/8	31,5	1
9	$[O_2N—CH_2C(CH_3)_2]_2S$	$O_2N—CH=C(CH_3)_2$	H_2S	50—60	—	1	1
10	$1,3\text{-}C_6H_4[S—C(CH_3)_2—CH_2—NO_2]_2$	$O_2N—CH=C(CH_3)_2$	$1,3\text{-}C_6H_4(SH)_2$	—	130/0,5	53	1
11	$(O_2N—CH_2CHC_6H_5)_2S$	$O_2N—CH=CHC_6H_5$	H_2S	106—107	—	37	1
12	$O_2N—CH_2CH(C_6H_5)—S—CH_3$	$O_2N—CH=CHC_6H_5$	$CH_3—SH$	—	168—172/22	48,7	1
13	$O_2N—CH_2CH(C_6H_5)—S—C_6H_5$	$O_2N—CH=CHC_6H_5$	$C_6H_5—SH$	72—73	—	75	3
14	$O_2N—CH_2CH(C_6H_5)—S—C_6H_4—CH_3$	$O_2N—CH=CHC_6H_5$	$HS—C_6H_4—CH_3$	76—77	—	89	3
15	$O_2N—CH_2CH(C_6H_5)—S—C_6H_4—CH(CH_3)_2$	$O_2N—CH=CHC_6H_5$	$HS—C_6H_4—CH(CH_3)_2$	74—75	—	84	3
16	$O_2N—CH_2CH(C_6H_5)—S—C_6H_4—OCH_3$	$O_2N—CH=CHC_6H_5$	$HS—C_6H_4—OCH_3$	62,5	—	51	3

Продолжение

№ п.п.	Полученное вещество	Исходные вещества: нитроалкен	Исходные вещества: серусодержащее соединение	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Выход, вес. %	Литература
17	$O_2N-CH_2CH(C_6H_5)-S-C_6H_4-NHCOCH_3$	$O_2N-CH=CHC_6H_5$	$HS-C_6H_4-NHCOCH_3$	122—123	—	58	3
18	$O_2N-CH_2CH(SC_6H_5)-C_6H_4-CH(CH_3)_2$	$CH(NO_2)=CH-C_6H_4-CH(CH_3)_2$	C_6H_5-SH	76,5—77	—	90	3
19	$O_2N-CH_2CH(SC_6H_5)-C_6H_4-OCH_3$	$CH(NO_2)=CH-C_6H_4-OCH_3$	C_6H_5-SH	100—101	—	100	3
20	$O_2N-CH_2CH(S-C_6H_4-CH_3)-C_6H_4-OCH_3$	$CH(NO_3)=CH-C_6H_4-OCH_3$	$HS-C_6H_4-CH_3$	73—74	—	100	3
21	$O_2N-CH_2CH(SC_6H_5)-C_6H_3<(O)_2>CH_2$	$CH(NO_2)=CH-C_6H_3<(O)_2>CH_2$	C_6H_5-SH	70—71	—	83	3
22	$O_2N-CH_2CH(SC_6H_5)-C_6H_4-NO_2$	$CH(NO_2)=CH-C_6H_4-NO_2$	C_6H_5-SH	121	—	82	4
23	$O_2N-CH_2CH(S-C_6H_4-CH_3)-C_6H_4-NO_2$	$CH(NO_2)=CH-C_6H_4-NO_2$	$HS-C_6H_4-CH_3$	72	—	85	4

24	$O_2N{-}CH_2CH(S{-}C_6H_4{-}CH_3){-}C_6H_4{-}NO_2$	$CH(NO_2){=}CH{-}C_6H_4{-}NO_2$	$HS{-}C_6H_4{-}CH_3$	75	—	66	4
25	$O_2N{-}CH_2CH(SCH_2C_6H_5){-}C_6H_4{-}NO_2$	$CH(NO_2){=}CH{-}C_6H_4{-}NO_2$	$HS{-}CH_2C_6H_5$	73	—	71	4
26	$O_2N{-}CH_2CH(SC_6H_5){-}C_6H_4{-}Cl$	$CH(NO_2){=}CH{-}C_6H_4{-}Cl$	$HS{-}C_6H_5$	63—64	—	84	3
27	$O_2N{-}CH(CH_3){-}CH(SC_6H_5){-}C_6H_5$	$CH_3C(NO_2){=}CHC_6H_5$	$HS{-}C_6H_5$	65,6	—	79	3
28	$O_2N{-}CH_2CH(SC_6H_5){-}C_6H_4{-}CH(SC_6H_5)CH_2{-}NO_2$	$CH(NO_2){=}CH{-}C_6H_4{-}CH{=}CH(NO_2)$	$HS{-}C_6H_5$	167	—	78	4
29	$O_2N{-}CH_2CH(S{-}CH_2C_6H_5){-}C_6H_4{-}CH(S{-}CH_2C_6H_5){-}CH_2{-}NO_2$	$O_2N{-}CH{=}CH{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}NO_2$	$HS{-}CH_2C_6H_5$	89	—	72	4

Продолжение

№ п.п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
		нитроалкен	серусодержащее соединение				
30	CH_3 O_2N-CH_2CH-S- CH_3 O_2N-CH_2CH-S-	$O_2N-CH=CH$ $O_2N-CH=CH$	CH_3 $HS-$	121	—	65	4
31	CH_3 O_2N-CH_2CH-S- CH_3 O_2N-CH_2CH-S-	$O_2N-CH=CH$ $O_2N-CH=CH$	CH_3 $HS-$	140	—	68	4
32	O_2N-CH_2CH-S- $-CH_3$ O_2N-CH_2CH-S- $-CH_3$	$O_2N-CH=CH$ $O_2N-CH=CH$	$HS-$ $-CH_3$	119—120	—	81	4

Таблица 2

Нитроалкан- и арилнитроалкансульфоны

Нитроалкан- и арилнитроалкансульфокислоты

$$O_2N{-}\underset{R'}{C}{=}\underset{R''}{C}{-}R \xrightarrow{R'''SO_2H} O_2N{-}\underset{R'}{CH}{-}\overset{R}{\underset{R''}{C}}{-}SO_2R''' \xleftarrow{H_2O_2} O_2N{-}\underset{R'}{CH}{-}\overset{R}{\underset{R''}{C}}{-}SR'''$$

$$O_2N{-}\underset{R'}{C}{=}\underset{R''}{C}{-}R \xrightarrow{NaHSO_3} O_2N{-}\underset{R'}{CH}{-}\overset{R}{\underset{R''}{C}}{-}SO_3H$$

№ п.п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
		нитроалкен	серусодержащее соединение			
1	$O_2N{-}CH_2CH_2{-}SO_2{-}C_6H_4{-}CH_3$	$O_2N{-}CH{=}CH_2$	$H_3C{-}C_6H_4{-}SO_2Na$	114	5	1
2	$O_2N{-}CH_2CH(C_6H_5){-}SO_2{-}C_6H_5$	$O_2N{-}CH{=}CHC_6H_5$	$HO_2S{-}C_6H_5$	186—187	71	3
3	$O_2N{-}CH_2CH(C_6H_5){-}SO_2{-}C_6H_4{-}CH_3$	$O_2N{-}CH{=}CHC_6H_5$	$HO_2S{-}C_6H_4{-}CH_3$	147,5—148	75	3
4	$O_2N{-}CH_2CH(C_6H_5){-}SO_2{-}C_6H_4{-}NHCOCH_3$	$O_2N{-}CH{=}CHC_6H_5$	$HO_2S{-}C_6H_4{-}NHCOCH_3$	176—177,5	91	3

Продолжение

№ п.п.	Полученное вещество	Исходные вещества: нитроалкен	Исходные вещества: серусодержащее соединение	Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
5	$O_2N{-}CH_2CH(C_6H_4OCH_3){-}SO_2{-}C_6H_4{-}NHCOCH_3$	$O_2N{-}CH{=}CH{-}C_6H_4OCH_3$	$HO_2S{-}C_6H_4{-}NHCOCH_3$	185—187	95	3
6	$O_2N{-}CH_2CH_2{-}SO_3Na$	$O_2N{-}CH{=}CH_2$	$NaHSO_3$	—	75	6
7	$O_2N{-}CH_2CH(CH_3){-}SO_3Na$	$O_2N{-}CH{=}CHCH_3$	$NaHSO_3$	—	78	6
8	$O_2N{-}CH(CH_3)CH_2{-}SO_3Na$	$O_2N{-}C(CH_3){=}CH_2$	$NaHSO_3$	—	88	6
9	$O_2N{-}CH_2C(CH_3)_2(SO_3Na)$	$O_2N{-}CH{=}C(CH_3)_2$	$NaHSO_3$	—	95	6
10	$O_2N{-}CH_2C(CH_3)(SO_3Na)CH_2C(CH_3)_3$	$O_2N{-}CH{=}C(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$	$NaHSO_3$	189	—	6
11	$H_5C_2OOCCH(NO_2){-}C(CH_3)_2(SO_3Na)$	$H_5C_2OOCC(NO_2){=}C(CH_3)_2$	$NaHSO_3$	—	84	6
12	$O_2N{-}CH_2CH(SO_3Na)C_6H_5$	$O_2N{-}CH{=}CHC_6H_5$	$NaHSO_3$	—	80	6

Глава XV

АМИНИРОВАНИЕ *

В 1912 г. Т. Познером и О. Унфердорбеном[1] была открыта реакция присоединения гидроксиламина к β-нитростиролу, положившая начало изучению взаимодействия непредельных нитросоединений с органическими основаниями:

$$O_2N{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}{=}\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{C}}{-}R' \xrightarrow{NH_2OH} O_2N{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}{-}C(R')(R''){-}NHOH$$

$$O_2N{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}{=}\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{C}}{-}R' \xrightarrow{R_2'''NH} O_2N{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}{-}C(R')(R''){-}NR_2'''$$

$$O_2N{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}{=}\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{C}}{-}R' \xrightarrow{R''''NHNH_2} O_2N{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}{-}C(R')(R''){-}NHNH{-}R''''$$

R, R', R'', R''' — H, алкил, арил; R'''' — арил.

Позднее было найдено, что самые разнообразные непредельные нитросоединения образуют с гидроксиламином продукты присоединения с выходами от 50 до 80%.[2] Течение реакции существенным образом зависит от строения непредельного нитросоединения. Стабильность продуктов присоединения падает от арилнитроалканов через гетерилнитроалканы к алкилнитроалканам: так, 2-нитро-1-фенил-1-гидроксиламиноэтан устойчив при комнатной температуре больше года, 2-нитро-1-фурил-1-гидроксиламиноэтан начинает темнеть через пять месяцев, а 1-нитро-2-гидроксиламинобутан разлагается через семь недель.

Г. Виланд и Е. Саккелласиос[3] впервые исследовали реакцию конденсации нитроэтилена с анилином и синтезировали нитроэтиланилин. Установлено, что нитроалкены: нитроэтилен, 1-нитропентен-1, 1-нитро-2-метилпропен-1, 2-нитробутен-2,[4] 1-нитро-1-бромбутен-1[5] образуют с аммиаком и аминами продукты присоединения менее устойчивые, чем β-нитростирол и его производные.[6]

Некоторые алкил-1, 2-нитроамины неустойчивы и начинают разлагаться при комнатной температуре в период от 24 *ч* до 4 суток. Поэтому с целью стабилизации они выделялись в виде солей. В виде хлоргидратов были также получены продукты реакции конденсации анилина и пиперидина с галогенонитроалкенами.[5]

С арилнитроалкенами легко реагируют не только свободные амины, но и иодониевые комплексы аминов. Так, иодониевый морфолиновый комплекс в уксусной кислоте присоединялся к β-нитростиролу с образованием 1-нитро-1-иод-2-морфолино-2-фенилэтана:[14]

---

* Таблицы по аминированию см. В. В. Перекалин, Непредельные нитросоединения, Госхимиздат, 1961.

$$C_6H_5CH{=}CH{-}NO_2 + \left[\text{морфолиний } (\overset{\oplus}{N}\text{-}I,\ H)\right] I^{\ominus} \longrightarrow C_6H_5CH(\text{N-морфолил}){-}CH(I){-}NO_2$$

Особенно подробно изучена связь между строением и способностью к взаимодействию с основаниями различных производных β-нитростирола.[7]

Нитрогруппа в бензольном кольце благоприятствует присоединению оснований к арилнитроалкенам.[8] Присутствие в бензольном кольце наряду с нитрогруппой галогена увеличивает реакционную способность:[9] 4-нитро-2-хлор-β-нитростирол легко реагирует с *о*-, *м*- и *п*-толуидинами, анизидином, фенилгидразином, *п*-толуидингидразином. С аммиаком, *п*-фенилендиамином и бензидином в результате реакции были синтезированы *бис*-производные.

Взаимодействие со всеми перечисленными аминами выполнялось следующим образом: смесь эквимолекулярных количеств арилнитроалкена и амина нагревают несколько минут в небольшом объеме этанола; из него же перекристаллизовывают продукты присоединения. Реакция с аммиаком осуществлялась в сухом бензоле, и продукт кристаллизовался из смеси бензола с лигроином.

В аналогичных условиях отрицательные результаты были получены с анилином, β-нафтиламином, *м*-фенилендиамином и β-нафтилгидразином.[10] Реакция с гидроксиламином, гидразином и пиперидином сопровождается деструкцией реагентов.

Метильная и метоксильная группы в пара-положении бензольного кольца β-нитростирола резко понижают его способность к присоединению аминов.

Введение нитрогруппы в бензольное кольцо восстанавливает потерянную способность реагировать с основаниями: 2-нитро-1-(3′-нитро-4′-метилфенил)-этилен при нагревании в этаноле вступает в реакцию с анилином, *п*-толуидином, легко присоединяет аммиак и *п*-фенилендиамин с образованием *бис*-продуктов (I и II):

$$O_2N{-}CH{=}CH{-}C_6H_3(NO_2)(CH_3) \xrightarrow{NH_3} O_2N{-}CH_2CH(Ar){-}NH{-}CH(Ar)CH_2{-}NO_2 \quad (I)$$

$$O_2N{-}CH{=}CH{-}C_6H_3(NO_2)(CH_3) \xrightarrow{H_2N{-}C_6H_4{-}NH_2} O_2N{-}CH_2CH(Ar){-}NH{-}C_6H_4{-}NH{-}CH(Ar)CH_2{-}NO_2 \quad (II)$$

$$Ar = 3\text{-}NO_2\text{-}4\text{-}CH_3C_6H_3$$

Метильная группа или галоген при двойной связи резко понижают реакционную способность арилнитроалкенов.[7]

Несмотря на легкое реагирование некоторых производных β-нитростирола с фенилгидразином, продукты присоединения при нагревании легко распадаются с образованием соответствующих гидразинов и нитрометана (или его замещенных):[11]

$$O_2N{-}CH_2\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H{-}NHNHC_6H_5 \xrightarrow{-CH_3NO_2} R{-}CH{=}NNHC_6H_5$$

где R может иметь значения:

$$-C_6H_4-NO_2,\quad -C_6H_4-OCH_3,\quad -C_6H_3(OCH_3)_2,\quad -C_6H_3{<}(O)_2{>}CH_2$$

Особенно нестойкими оказались аддукты нитроарилгалогеналкенов с ароматическими аминами, которые разлагаются с выделением нитробромметана и соответствующих азометинов:[12]

$$\begin{matrix}O_2N\\Br\end{matrix}{>}C{=}CHC_6H_5 \xrightarrow{R-NH_2} \begin{matrix}O_2N\\Br\end{matrix}{>}CH{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}H{-}NHR \xrightarrow{-O_2N-CH_2-Br} C_6H_5CH{=}NR$$

где R может иметь значения:

$$-C_6H_5,\quad -C_6H_4-CH_3\ (м),\quad -C_6H_4-CH_3\ (о),\quad H_2N-C_6H_4-,\quad -C_6H_4-NO_2\ (о),$$

$$H_2N-C_6H_4-C_6H_4-,\quad -C_{10}H_7,\quad (C_6H_5)_2N-$$

При подкислении (а иногда в присутствии следов воды) азометины и гидразоны легко гидролизуются с образованием альдегидов и соответствующих аминов или фенилгидразинов.

Характер реагирования 1,2-динитроалкенов с аммиаком и органическими основаниями меняется и протекает по типу нуклеофильного замещения.

Вторичные (диэтиламин, дибутиламин, метиланилин, пиперидин) и третичные амины (диметиланилин), а также гетероциклические основания (пиридин, хинальдин, α-пиколин) с 1,2-динитроалкенами образуют глубоко окрашенные молекулярные комплексы, не выделенные, однако, в кристаллическом состоянии.

Арилдинитродиены также легко присоединяют ароматические амины. Так, 1,4-*бис*-(β-нитровинил)-бензол с избытком анилина образует продукт присоединения 1,4-*бис*-(α-анилино-β-нитроэтил)-бензол:[13]

$$O_2N{-}CH_2\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\underset{NH}{|}}{CH}{-}C_6H_4{-}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\underset{NH}{|}}{CH}CH_2{-}NO_2$$

Реакция непредельных нитросоединений с аммиаком, алифатическими и ароматическими аминами может являться методом синтеза разнообразных нитроаминов, диаминов и их производных.

1,1-*бис*-(Трифторметил)-2-нитроэтилен, реагируя с 2,4-динитрофенилгидразином, образует 2,4-динитрофенилгидразон-*бис*-(трифторметил)-ацетальдегид:[20]

$$(F_3C)_2C{=}\overset{\delta\oplus}{C}H{-}NO_2 + H_2NHN{-}C_6H_3(NO_2)_2 \longrightarrow (F_3C)_2C{=}CH{-}NHHN{-}C_6H_3(NO_2)_2$$

Эта реакция является частным проявлением способности нитроалкенов, содержащих электрофильные заместители у β-углерода двойной связи, легко замещать нитрогруппу при действии нуклеофильных реагентов. Однако в β-нитро-α-галогеналкенах вследствие преобладающего электрофильного влияния нитрогруппы происходит нуклеофильное замещение атома галогена.

Гидролиз продуктов аминирования нитроалкенов, выполненный А. С. Полянской и З. И. Шекерджиевой, открывает широкие возможности синтеза α-аминокислот и особенно N-замещенных α-аминокислот:

$$R'NH{-}\underset{R}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}NO_2 \xrightarrow{H^{\oplus}} R'NH{-}\underset{R}{\underset{|}{CH}}{-}COOH$$

R—CH_3, C_2H_5, C_6H_5; R′—H, алкил.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Posner, O. Unverdorben, Lieb Ann., **389**, 114 (1912).
2. C. Hurd, J. Patterson, J. Am. Chem. Soc., **75**, 285 (1953).
3. H. Wieland, E. Sakkellarios, Ber., **52**, 898 (1919).
4. R. Heath, J. Rose, J. Chem. Soc., **1947**, 1486.
5. J. Loevenich, J. Koch, U. Pucknat, Ber., **63**, 636 (1930).
6. J. Loevenich, H. Gerber, Ber., **63**, 1707 (1930).

7. D. Worrall, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2841 (1938).
8. D. Worrall, F. Benington, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2844 (1938).
9. D. Worrall, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2845 (1938).
10. D. Worrall, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1598 (1927).
11. C. Musante, Gaz. chem. ital., **67**, 579 (1937); C., **1**, 2537 (1938).
12. D. Worrall, J. Am. Chem. Soc., **43**, 919 (1921).
13. D. Worrall, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3253 (1940).
14. P. Sonthwick, D. Christmann, J. Am. Chem. Soc., **75**, 629 (1953).
15. H. Hopff, M. Capaul, Helv. chim. acta., **43**, 1808 (1960).
16. И. С. Иванова, Ю. В. Коннова, Н. Н. Булатова, С. С. Новиков, Изв. АН СССР. ОХН, № 9, 1686 (1962).
17. А. В. Топчиев, Е. Л. Фанталова, ДАН СССР, **132**, 628 (1960).
18. Mitsui Masako, Masaki Ohta, Bull. Chem. Soc. Japan., **35**, 1809 (1962).
19. G. B. Bachman, N. W. Standish, J. Org. Chem., **26**, 1474 (1961).
20. Чэнь Цин-юнь, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, **133**, 1113 (1960).
21. E. T. McBee, D. J. Cook, O. R. Pierce, Пат. США 2997505, 1961; C. A., **56**, 320^e (1962).
22. R. D. Capbell, F. J. Schultz, J. Org. Chem., **25**, 1877 (1960).
23. А. М. Симонов, Д. Д. Далгатов, ЖОХ, **34**, 3052 (1964).

Глава XVI

КАРБИЛИРОВАНИЕ

1. Присоединение к непредельным нитросоединениям активных метиленовых и метиновых компонент

Взаимодействие непредельных нитросоединений с веществами, содержащими подвижные атомы водорода в метиленовых, метильных и метиновых группах, впервые осуществлено в 1919 г. Е. Колером и Г. Энгельбрехтом[93] на примере присоединения натриевого производного метилмалонового эфира к β-нитростиролу. Этот синтез является дальнейшим развитием реакции Михаэля и протекает по обычной схеме присоединения нуклеофильных реагентов к соединениям с активной двойной связью:

$$\overset{-\delta}{O}{=}N(\rightarrow O){-}CH{=}\overset{+\delta}{C}H(R) + H{-}C(R')(R'')(R''') \longrightarrow O_2N{-}CH_2{-}CH(R){-}C(R')(R'')(R''')$$

R, R′—H, алкил, арил, гетерил; R″—H, алкил, арил; R‴ — электрофильный остаток.

Реакция осуществляется обычно в присутствии основных катализаторов и часто завершается синтезом конечных продуктов с высокими выходами,

Поэтому непредельные нитросоединения алифатического, ароматического и гетероциклического рядов были введены в реакцию взаимодействия с большим числом самых разнообразных метиленовых, метильных и метиновых компонентов: нитроалканами, нитроарилалканами, нитрилами (алифатическими, жирноароматическими, циклическими), β-дикетонами, α-нитрокетонами, ацетоуксусным, малоновым, циануксусным, нитроуксусным эфирами, динитрилом малоновой кислоты, фенилметилпиразолоном, индолом, тринитротолуолом, *мезо*-метилакридином, иодметилатами хинальдина, лепидина, метилбензтиазола и т. д.

Интерес к этой реакции усиливался тем, что полученные вещества, подчас интересные сами по себе, открывают широкие возможности для получения простыми путями труднодоступных или новых групп органических соединений, например γ-аминокислот, γ-аминокетонов, аминопроизводных, циклических β-дикетонов, пирролидонов.

Присоединение к мононитроалкенам

Взаимодействие с нитроалканами

Присоединение к непредельным нитросоединениям нитроалканов и нитроарилалканов является общим способом синтеза полинитросоединений. Так, взаимодействие их с нитро-, динитро- и тринитроалканами приводит к образованию соответственно 1,3-динитро-, 1,1,3-тринитро- и 1,1,1,3-тетранитропроизводных:[1, 67–71, 73, 84]

$$R{-}CH{=}C(R'){-}NO_2 \xrightarrow{R''R'''CH{-}NO_2} R''R'''C(NO_2){-}CH(R){-}CH(R'){-}NO_2$$

$$R{-}CH{=}C(R'){-}NO_2 \xrightarrow{R''CH(NO_2)_2} (NO_2)_2C(R''){-}CH(R){-}CH(R'){-}NO_2$$

$$R{-}CH{=}C(R'){-}NO_2 \xrightarrow{CH(NO_2)_3} (NO_2)_3C{-}CH(R){-}CH(R'){-}NO_2$$

R—H, алкил, арил, гетерил; R′—H, алкил, арил; R″, R‴—H, алкил, арил.

Реакция осуществляется с калиевыми[2, 4] и натриевыми[11] солями нитроалканов, в присутствии метилата натрия,[3] органических оснований — тритона B[72, 3, 55], диэтиламина.[12, 5]

Подобную конденсацию удалось провести и без катализатора.[9, 10] Так, 2-нитропропен-1, 2-нитробутен-1, 2-нитро-3-метилбутен-1 и 2-нитропентен-1 в среде водного метанола при температуре ниже 0° С легко присоединяли тринитрометан, образуя с высокими

выходами соответствующие полинитросоединения (выделенные в *аци*-форме):

$$O_2N{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 + CH(NO_2)_3 \longrightarrow O_2N{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}HCH_2C(NO_2)_3$$

Фенильные ядра, связанные с нитровинильным остатком, не препятствуют присоединению нитроалканов. В результате реакции фенилнитрометана с нитростильбеном образуется 1,3-динитро-1,2,3-трифенилпропан,[6,7] превращенный в трифенилизоксазолиноксид:[8]

$$C_6H_5{-}\overset{\displaystyle NO_2}{\overset{|}{C}}{=}CH{-}C_6H_5 + C_6H_5CH_2{-}NO_2 \longrightarrow C_6H_5{-}\overset{\displaystyle NO_2}{\overset{|}{C}}H{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}H{-}\overset{\displaystyle NO_2}{\overset{|}{C}}H{-}C_6H_5 \xrightarrow{-HNO_2}$$

$$\longrightarrow C_6H_5{-}CH{=}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}{-}\overset{\displaystyle NO_2}{\overset{|}{C}}H{-}C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5{-}C\langle\text{ring: }C(C_6H_5){=}C(C_6H_5){-}O{-}N(\rightarrow O){=}\rangle$$

Увеличение числа нитрогрупп в нитроалкене не останавливает реакцию с нитроалканами. Так, 1, 1, 4, 4-тетранитробутан в присутствии тритона В с нитроэтиленом образовал 1, 3, 3, 6, 6, 8-гексанитрооктан:[72]

$$\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{\overset{\displaystyle NO_2}{\overset{|}{C}}}}H{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{\overset{\displaystyle NO_2}{\overset{|}{C}}}}H + CH_2{=}CH{-}NO_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow O_2N{-}CH_2CH_2{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{\overset{\displaystyle NO_2}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_2CH_2{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{\overset{\displaystyle NO_2}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_2CH_2{-}NO_2$$

Широко изучалось присоединение нитроалканов к замещенным нитроалкенам; так, нитрометан был введен в реакцию с 1-нитрогептафторпентеном-1.[64, 65, 66]

Ди- и тринитрокарбоновые кислоты жирного и ароматического рядов были синтезированы присоединением *гем*-динитроалканов,

гем-динитроалканкарбоновых кислот и арилнитроалканов к нитроалкенкарбоновым кислотам. Так, метиловый эфир 4, 6, 6-тринитроэнантовой кислоты и диметиловый эфир 4, 4, 6-тринитроазелаиновой кислоты образовались при взаимодействии метилового эфира метил-γ-нитровинилуксусной кислоты и соответственно натриевой соли 1, 1-динитроэтана и метилового эфира 4, 4-динитромасляной кислоты.[11]

Также легко из фенилнитрометана и этилового эфира нитрокоричной кислоты в присутствии диэтиламина была получена диэтиламмониевая соль этилового эфира 1, 3-динитро-2, 3-дифенилмасляной кислоты.[12]

Специальный интерес вызвало взаимодействие нитроалканов с 2-нитро-3-ацетоксипропеном-1. Так, с 1, 1-динитроэтаном был получен 2, 2, 4, 6, 6-пентанитрогептан.[71, 74]

$$CH_3CH(NO_2)_2 + CH_2{=}C(NO_2)CH_2OCOCH_3 \longrightarrow CH_3C(NO_2)_2CH_2CH(NO_2)CH_2OCOCH_3 \xrightarrow[-CH_3COOH]{}$$

$$\longrightarrow CH_3C(NO_2)_2CH_2C(NO_2){=}CH_2 + CH_3CH(NO_2)_2 \longrightarrow CH_3C(NO_2)_2CH_2CH(NO_2)CH_2C(NO_2)_2CH_3$$

Взаимодействие с α-нитрокетонами

α-Нитрокетоны и их производные с успехом используются в качестве исходных продуктов для синтеза различных фармакологически активных веществ: аналогов хинакрина, адреналина, хлормицетина, миозина.

В α-нитрокетонах, вследствие π, δ-сопряжения с электрофильными нитро- и карбонильной группами, следовало ожидать значительной подвижности водородных атомов метиленовой группы. Поэтому они легко реагировали с ароматическими и гетероциклическими непредельными нитросоединениями с образованием производных α, γ-динитрокетонов:[13, 14]

$$RCH{=}CH{-}NO_2 + R'COCH_2{-}NO_2 \longrightarrow R'COCH(NO_2)CH(R)CH_2{-}NO_2$$

R — арил, гетерил; R′ — арил.

Реакция проводилась в кипящем бензоле или метаноле при каталитическом участии триэтиламина и завершалась обычно в течение 5—10 *мин.*

Исходя из способности α-нитрокетонов к кето-енольной и аци-нитротаутомерии, можно было предвидеть возможность образования как С-, так и О-производных. Однако строение продуктов реакции подтвердило, что α-нитрокетоны реагируют исключительно за счет метиленовой группы.

Неудачные попытки введения в реакцию исследованных нитрокетонов с алифатическими сопряженными нитроалкенами (нитроэтиленом, нитропентеном, нитроизопентеном, нитроизогексиленом) могут быть объяснены легкой полимеризуемостью последних. Возможно, что в условиях реакции скорость полимеризации нитроалкенов вследствие высокой активности двойной связи превышала скорость их реагирования с нитрокетонами.

Реакции конденсации 6-метил-2-пиридилацетона, 6-метил-2-пиридилпропионона с этиловым эфиром α-нитро-β-этоксиакриловой кислоты завершилась образованием производных индолизина:[79]

$$H_3C\text{-}C_5H_3N\text{-}CH_2COR + C_2H_5OCH{=}C\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ NO_2 \end{matrix} \longrightarrow \text{индолизин (COR, } CH_3, COOC_2H_5)$$

Взаимодействие с нитроуксусным эфиром

Нитроуксусноэтиловый эфир реагирует с β-нитростиролом, эфиром нитрокоричной кислоты и их замещенными (в ядре), а также с фурилнитроэтиленом лишь в присутствии молекулярных количеств диэтиламина и образует сразу же после смешения реагирующих веществ с высокими выходами диэтиламмониевые соли:[12,15–17]

$$O_2N\text{—}\underset{R}{C}{=}\underset{R'}{CH} + \underset{NO_2}{CH_2}COOC_2H_5 \xrightarrow{(C_2H_5)_2NH}$$

$$\longrightarrow \left[O_2N\text{—}\underset{R}{CH}\text{—}\underset{R'}{CH}\text{—}C\begin{matrix} {=}NOO^{\ominus} \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \right] \overset{\oplus}{N}H_2(C_2H_5)_2$$

R—H, карбэтоксил; R′—H, арил, гетерил.

Диметиловый эфир α,α′-динитро-β-метилглутаровой кислоты получен присоединением нитроуксусного эфира к метиловому эфиру α-нитрокротоновой кислоты в присутствии ацетата натрия в метаноле.[78]

Обработка, α,β-непредельных α-нитроэфиров *н*-бутиламином в лигроине или в безводном этаноле приводит к образованию производных изоксазол-3, 5-дикарбоновых кислот.[75,76,77]. Предпола-

гаемый механизм допускает промежуточное образование нитроуксусного эфира, который снова присоединяется к I:

$$RCH{=}C(NO_2)COOC_2H_5 + H_2N{-}CH_2(CH_2)_2CH_3 \rightleftarrows RCH(NHCH_2(CH_2)_2CH_3){-}CH(NO_2)COOC_2H_5 \rightleftarrows$$

(соединение $RCH{=}C(NO_2)COOC_2H_5$ — I)

$$\rightleftarrows RCH{=}NCH_2(CH_2)_2CH_3 + CH_2(NO_2)COOC_2H_5$$

$$H_2N{-}CH_2(CH_2)_2CH_3 + H_5C_2OOC{-}CH(NO_2){-}CH(R){-}CH(NO_2){-}COOC_2H_5 +$$

$$+ H_2N{-}CH_2(CH_2)_2CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3(CH_2)_3HNOC{-}C({=}N(\rightarrow O)OH){-}CH(R){-}C({=}N(\rightarrow O)OH){-}CONH(CH_2)_3CH_3 \xrightarrow[-HNO_2;\ -H_2O]{}$$

$$\longrightarrow CH_3(CH_2)_3HNOC{-}\underset{\text{изоксазольное кольцо } C{=}N{-}O{-}C{=}C(R)}{C_3(R)NO}{-}CONH(CH_2)_3CH_3$$

Взаимодействие с нитрилами

При конденсации жирноароматических нитрилов (например, нитрила фенилуксусной кислоты, нитрила нафтилуксусной кислоты) с нитроалкенами в присутствии катализатора амилата калия (применение метилата натрия приводит к снижению выхода продуктов) [18] образуются производные нитроалкил(арил)нитрилов:

$$O_2N{-}C(R){=}C(R'){-}R'' + R'''CH_2{-}CN \longrightarrow O_2N{-}CH(R){-}C(R')(R''){-}CH(R'''){-}CN$$

R — H, алкил, карбоксиэтил; R′ — алкил, арил; R″ — H, алкил; R‴ — арил.

Арилнитроалкенкарбоновые кислоты (например, этиловый эфир нитрокоричной кислоты) реагируют с нитрилом фенилуксусной кислоты при участии менее активного катализатора — диэтиламина.[12]

Взаимодействие с β-дикетонами

Первое описание реакции конденсации непредельных нитросоединений с алифатическими β-дикетонами относится к 1948 г., когда К. Банер[19] осуществил присоединение натриевых производных ацетил- и бензоилацетона в безводном диоксане к 1-нитробутену-1, 2-нитробутену-1 и β-нитростиролу. Позднее[20] было показано, что триэтиламин, особенно в ряду арилнитроалкенов, благоприятствует протеканию названной реакции.

α-Нитростильбен конденсируется с ацетил- и бензоилацетоном с небольшими выходами, по-видимому, вследствие экранирующего влияния бензольного кольца при углероде, связанном с нитрогруппой.[21]

В. В. Перекалин, К. С. Парфенова[22–24] и Е. М. Данилова[85] впервые ввели в реакцию многочисленные циклические β-дикетоны (димедон, индандион-1,3-, 2-метил- и 2-фенилиндандионы-1, 3 и 4-оксикумарин) с серией алифатических, ароматических и гетероциклических непредельных нитросоединений. Позднее[25] была описана реакция дигидрорезорцина с нитроэтиленом, нитропентеном и нитростиролом.

Циклические β-дикетоны привлекают к себе повышенное внимание исследователей вследствие ценных фармакологических свойств некоторых из них. Так, 2-фенилиндандион-1, 3 (фенилин) является активным антикоагулянтом крови и применяется для лечения тромбозов и инфаркта миокарда.

Многочисленные *аци*-индиандионы могут быть использованы в качестве активных инсектицидов, а аминоиндандионы обладают спазмолитическим и атропиноподобным действием.

Однако до настоящего времени синтезировано и исследовано сравнительно небольшое число производных циклических β-дикетонов. Было показано, что в зависимости от строения и активности β-дикетоны и непредельные нитросоединения реагируют в различных молекулярных соотношениях. Так, нитроэтилен реагирует с димедоном в присутствии катализатора (триэтиламина) и даже без катализатора в количестве двух молей, замещая оба атома водорода на нитроэтильный остаток. Индандион конденсируется также за счет обоих атомов водорода метиленовой группы с нитроэтиленом, β-нитростиролом, фурил- и тиенилнитроэтиленом. Реакция димедона с β-нитростиролом, *п*-окси- и *м*-окси-β-нитростиролом протекает так, что арилнитроалканы образовали лишь продукты одномолекулярного присоединения:

Продукты конденсации при каталитическом гидрировании превращались в соответствующие амины; в случае димедона и дигидрорезорцина восстановление сопровождалось сразу замыканием пирролинового цикла.[24, 25, 85]

Как показали Е. М. Данилова и В. В. Перекалин,[85] β-аминоэтильные производные индандиона-1,3 и 2-фенилиндандиона-1,3 при действии минеральных кислот, уксусного ангидрида, ацетилхлорида легко гетероциклизовались в производные ряда индана. Несколько иным путем подобные соединения были получены Я. Я. Дрегелисом.[91]

* Продукты восстановления получены только для замещенных индандионов.

Исследованная реакция открывает путь синтеза разнообразных β-нитроэтильных, β-аминоэтильных производных циклических β-дикетонов, а также сложных дигидропирролоновых производных.

Взаимодействие с барбитуровой кислотой

Своеобразным, весьма активным β-дикарбонильным метиленовым компонентом является барбитуровая кислота, легко конденсирующаяся с нитроалкенами,[33] β-нитростиролом и его замещенными [26–28] в отсутствие катализаторов в водном метаноле, диоксане и уксусной кислоте.

Реакция приводит к синтезу 5-(2′-нитро-1′-арил)-этилбарбитуровых кислот:

NH, OC, CO, H_2C, NH, CO (кольцо барбитуровой кислоты) + $O_2N—CH{=}CH$ (R) ⟶

⟶ NH, OC, CO, HC, NH, CO (кольцо) с заместителем $O_2N—CH_2CH$ (R) при HC —

„H“ ⟶ $HOOCCHCH_2COOH$ (R)

„O“ ⟶ NH, OC, CO, HC, NH, CO (кольцо) с HO при HC

Строение продуктов реакции устанавливалось их превращением в диаллуровую кислоту при окислении азотной кислотой или хромовой смесью и в соответствующие замещенные янтарные кислоты при кипячении с концентрированной соляной кислотой.

Эта реакция открывает возможности синтеза самых разнообразных нитро-, карбокси(арил)алкильных производных барбитуровой кислоты, которые могут представить значительный фармакологический интерес.

Взаимодействие с ацетоуксусным эфиром

Этилат натрия катализирует конденсацию ацетоуксусного эфира с нитроалкенами (1-нитропропеном-1) [29] и арилнитроалкенами (нитростильбеном); однако с β-нитростиролом и с различными его замещенными реакция протекает при каталитическом

участии органических оснований — триэтиламина, пиридина и пиперидина:[29, 31, 80]

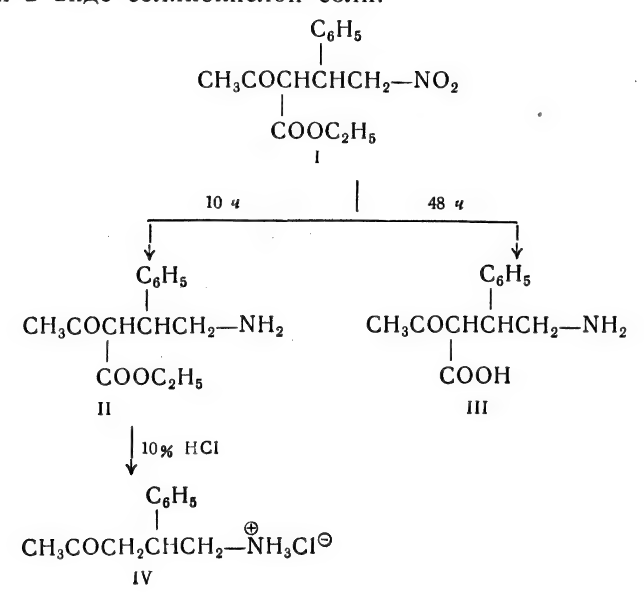
$$O_2N-\underset{R}{C}=\underset{R'}{CH} + \underset{COOC_2H_5}{CH_2}COCH_3 \longrightarrow O_2N-\underset{R}{CH}-\underset{R'}{CH}-\underset{COOC_2H_5}{CH}COCH_3$$

R — H, арил, карбоксиэтил; R′ — алкил, арил.

В результате исследования химических превращений продуктов реакции ацетоуксусного эфира и непредельных нитросоединений А. С. Соповой и В. В. Перекалиным[31] был предложен способ получения γ-аминокетонов (практически совершенно не исследованных вследствие отсутствия доступных путей их синтеза), интересных возможностью их гетероциклизации в разнообразные пирролидоновые производные.

Взаимодействие β-нитростирола с ацетоуксусным эфиром при каталитическом участии триэтиламина или пиридина приводило к образованию с высокими выходами (соответственно 98 и 82%) этилового эфира 2-ацетил-3-фенил-4-нитромасляной кислоты (I). Каталитическое восстановление эфира в зависимости от продолжительности реакции давало два продукта: 10-часовое гидрирование затрагивало лишь нитрогруппу и завершалось синтезом этилового эфира 2-ацетил-3-фенил-4-аминомасляной кислоты (II), а 48-часовое сопровождалось омылением эфира и образованием 2-ацетил-3-фенил-4-аминомасляной кислоты (III).

При нагревании эфира аминокетокислоты с 10% соляной кислотой (в результате кетонного расщепления) был синтезирован с выходом 45% γ-аминокетон — 1-амино-2-фенилпентанон-4 (IV), выделенный в виде солянокислой соли:



Взаимодействие с малоновым эфиром

В реакцию конденсации с малоновым эфиром были введены непредельные нитросоединения алифатического, ароматического и гетероциклического рядов:

$$O_2N{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}{=}CHR' + \underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{C}}H(COOR''')_2 \longrightarrow O_2N{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}}H\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{C}}H(COOR''')_2$$

R — H, алкил, арил, $—COOC_2H_5$; R′ — алкил, арил, гетерил; R″ — H, алкил, арил; R‴ — CH_3, $—C_2H_5$.

Реакция протекает обычно в метаноле или диоксане при участии молекулярного количества метилата натрия; применение в качестве катализаторов органических оснований не имело успеха,[20] правда, нитроарилалкенкарбоновые кислоты (например, β-нитрокоричную кислоту) удалось сконденсировать с диэтиловым эфиром малоновой кислоты в присутствии диэтиламина.[12]

Пока не установлена ясно выраженная связь между строением непредельных нитросоединений и их способностью к взаимодействию с малоновым эфиром.[32] Понижение выходов продуктов реакции с нитроалкенами следует отнести, по-видимому, не за счет их меньшей реакционной способности, а за счет параллельно протекающей реакции их полимеризации. Весьма явственное тормозящее влияние оказывают метильная группа, бензольное кольцо, находящиеся у β-углеродного атома этиленового остатка непредельного нитросоединения (β-метил- и β-нитро-β-фенилстирол); введение в β-положение карбоксильной группы резко повышает активность нитроалкена (например, β-нитрокоричная кислота).

Реакция малонового эфира с β-нитростиролом, впервые проведенная Е. Колером и Г. Энгельбрехтом,[93] была позднее исследована В. В. Перекалиным и А. С. Соповой.[20, 30]

Затем В. В. Перекалин и М. М. Зобачева[34, 35] расширили границы этой реакции и осуществили способ получения β-замещенных γ-аминокислот и α-пирролидонов.

Позднее А. А. Смирновой и В. В. Перекалиным был разработан общий метод синтеза самых различных замещенных α-пирролидонов и γ-аминокислот, заключающийся в нуклеофильном присоединении веществ с активными метиленовыми компонентами к веществам с активными двойными связями, содержащими нитро- и карбоксильные группы. Строение обоих реагирующих компонентов должно быть таким, чтобы при любом варианте синтеза в продукте михаэлевской конденсации содержалась потенциальная группировка γ-аминомасляной кислоты:

$$\begin{matrix}O_2N \\ X\end{matrix}\!\!>\!C{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H + HC\!<\!\!\begin{matrix}COOR' \\ Y\end{matrix} \qquad \begin{matrix}R'OOC \\ X\end{matrix}\!\!>\!C{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H + H\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}\!<\!\!\begin{matrix}NO_2 \\ Y\end{matrix}$$

X—H, COOR′ | Y—NO₂, COOR′ ↓   X—H, NO₂COOR′ | Y—H, COOR′ ↓

$$O_2N\rangle CH-\underset{R}{CH}-\underset{R}{C}\langle^{COOR'}_{Y} \quad (X \text{ при } CH) \qquad R'OOC\rangle CH-\underset{R}{CH}-\underset{R}{C}\langle^{NO_2}_{Y} \quad (X \text{ при } CH)$$

где R — H, алкил, арил, гетерил; R' — CH_3, C_2H_5.

При осуществлении этого метода оказалось, что в большинстве случаев при восстановлении в нормальных условиях γ-нитроэфиры сначала превращались в α-пирролидоны, кислотный гидролиз которых приводил к γ-аминокислотам. Поэтому метод синтеза γ-аминокислот явился одновременно новым общим способом получения α-пирролидонов.

Типичным примером является реакция конденсации малонового эфира с β-нитростиролом. Образовавшийся этиловый эфир 4-нитро-3-фенил-2-карбоэтоксимасляной кислоты (I) восстановлением на скелетном никелевом катализаторе превращался в 3-карбоэтокси-4-фенилпироллидон-2 (II), который кислотным или щелочным гидролизом образовал соответственно 4-амино-3-фенилмасляную кислоту (III) и 4-фенилпирролидон-2 (IV):

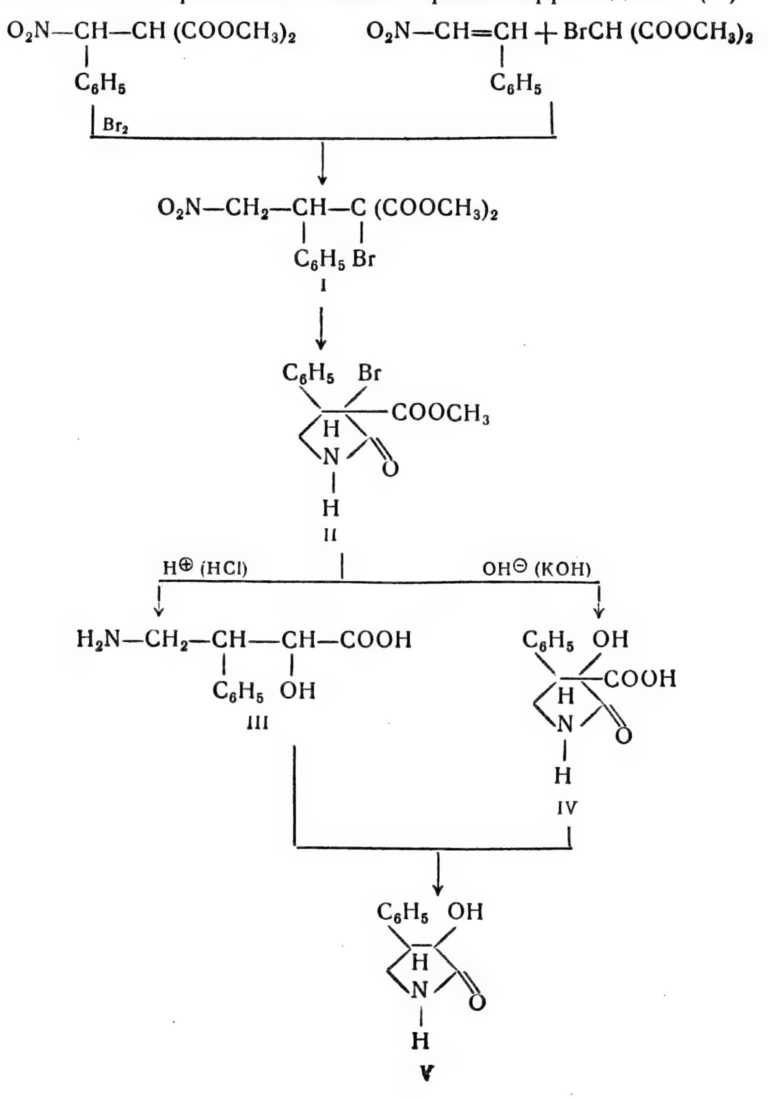
$$O_2N-CH=\underset{C_6H_5}{CH} + H_2C(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{CH_3ONa} O_2N-CH_2-\underset{C_6H_5}{CH}-CH(COOC_2H_5)_2 \ (I)$$

$$\text{I} \xrightarrow{H_2\ (Ni)} \text{II (3-карбоэтокси-4-фенилпирролидон-2: } H_5C_6, COOC_2H_5, \text{ кольцо с NH и C=O)}$$

$$\text{II} \xrightarrow{H^{\oplus}\ (HCl)} H_2N-CH_2-\underset{C_6H_5}{CH}-CH_2-COOH \ (III)$$

$$\text{II} \xrightarrow{OH^{\ominus}\ (KOH)} \text{IV (4-фенилпирролидон-2: } H_5C_6, \text{ кольцо с NH и C=O)}$$

Синтез замещенных оксиаминомасляных кислот, разработанный В. М. Гриневой,[95] протекал по несколько иному пути: этиловый эфир 4-нитро-2-бром-3-фенил-2-карбоэтоксимасляной кислоты (I),[105] полученный бромированием этилового эфира нитрофенилкарбоэтоксимасляной кислоты и конденсацией β-нитростирола с броммалоновым эфиром, восстанавливался в 3-бром-3-карбоэтокси-4-фенилпирролидон-2 (II). Последний кислотным гидролизом превращался в 4-амино-2-окси-3-фенилмасляную кислоту (III), а щелочным — в 3-окси-3-карбокси-4-фенилпирролидон-2 (IV); продукты III и IV образовали 3-окси-4-фенилпирролидон-2 (V):



Можно было допустить, что эфиры пирролидонкарбоновых кислот, содержащие подвижный атом водорода в метиновой группе, будут способны нуклеофильно присоединяться к нитроалкенам. Действительно, в результате михаэлевской конденсации 4-фенил-3-карбометоксипирролидона-2 (I) с β-нитростиролом в присутствии метилата натрия были выделены два стереоизомерных продукта, содержащих три асимметрических атома углерода, отличающихся по температурам плавления, форме кристаллов и растворимости (II, II′).

При восстановлении водородом на скелетном никелевом катализаторе в обычных условиях были получены соответственно два изомерных химически устойчивых спиропирролидона (III, III′). После многочасового кипячения с концентрированной соляной кислотой оба спиропирролидона были превращены в одну диаминокарбоновую кислоту (IV):

I: C_6H_5, $COOCH_3$, H, N, O, H + $CH{=}CH{-}NO_2$ (C_6H_5)

CH_3ONa

C_6H_5, $COOCH_3$, $\overset{*}{C}H{-}CH_2{-}NO_2$, C_6H_5, N, O, H

II (т. пл. 197° С) — II′ (т. пл. 184° С)

H_2/Ni — H_2/Ni

C_6H_5, O, NH, HN, O, C_6H_5

III (т. пл. 275° С) — III′ (т. пл. 281° С)

$H^{\oplus}$

$$H_2N{-}CH_2{-}\underset{C_6H_5}{CH}{-}\overset{COOH}{CH}{-}\underset{C_6H_5}{CH}{-}CH_2{-}NH_2$$

IV

Исследование строения спиропирролидонов, представляющих новую группу гетероциклических соединений, методами ультрафиолетовой, инфракрасной спектроскопии, ЯМР, а также их конформационный анализ позволяют предположить, что каждый спиропирролидон представляет собой рацемическую смесь двух зеркальных антиподов, относящихся друг к другу как диастереоизомеры. Причем диастереоизомеры различаются пространственным расположением и характером взаимодействия фенильной и карбонильной групп: в одном они максимально сближены, в другом сближены только одна фенильная и одна карбоксильная группы.

Установление абсолютной конфигурации стереоизомеров пока представляется затруднительным.

Биологический и фармакологический интерес к тесно связанным между собой γ-аминокислотам и α-пирролидонам усилился после того, как было обнаружено значительное содержание γ-аминомасляной кислоты в растительных и животных организмах,[36–39] в частности в мозговых тканях, и установлена ее важная роль в деятельности нервной системы (участие в развитии тормозного процесса[97]). α-Пирролидоны способствуют достижению клетками функциональной и структурной зрелости и являются перспективными регуляторами роста растений[40, 41] и пестицидами.[42]

β-Фенил-γ-аминомасляная кислота (В. В. Перекалин, А. С. Сопова, 1954 г.)[20, 30] оказалась первым представителем новой группы психотропных лекарственных веществ; она благоприятствует лечению острых психозов, эпилепсии, неврозов, является мягкодействующим снотворным и практически не обладает токсическим действием.[98]

Взаимодействие с циануксусным эфиром

Из циануксусноэтилового эфира и 1-нитробутена-1, 1-нитро-2-метилпропена-1 при участии метилата натрия были синтезированы этиловые эфиры соответственно 4-нитро-2-циан-3-метилмасляной кислоты, 4-нитро-2-циан-3, 3-диметилмасляной кислоты:[12, 43]

$$O_2N{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}{=}C\begin{matrix}\diagup R' \\ \diagdown R''\end{matrix} + CH_2\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix} \longrightarrow O_2N{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}{-}\overset{\displaystyle R''}{\overset{|}{\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}}}}{-}CH\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}$$

R — H, алкил, карбоксиэтил; R′ — H, алкил; R″ — H.

Взаимодействие с индолом

Интересным примером присоединения активных метиновых компонентов к непредельным нитросоединениям является реакция индола и магнийиодиндола с нитроэтиленом, нитропропиленом,

β-нитростиролом и β-метилнитростиролом,[44, 45] осуществлявшаяся в бензольном и эфирном растворах. Она приводит к синтезу соответственно 3-(2-нитроэтил)-, 3-(1-метил-2-нитроэтил)-, 3-(1-фенил-2-нитроэтил)- и 3-(1-фенил-2-нитропропил)-индолов (I—IV) и может быть использована в качестве удобного способа получения триптофана и его производных.

Продукт взаимодействия индола с нитроэтиленом был выделен в виде двух изомеров с т. пл. 56,5 и 68,5° С:

C_2H_5MgI → [ ] MgI

$RCH{=}C(NO_2)R'$ $RCH{=}C(NO_2)R'$

RCHCH—NO_2 (R')

R, R' — H I; R — C_6H_5, R' — H III; R — C_6H_5, R' — CH_3 IV   Pt H_2 R, R' — H I; R — CH_3, R' — H II; R — C_6H_5, R' — H III

RCHCH—NH_2 (R')

Позднее эта реакция была распространена и на гомологи индола и привела к синтезу производных 3-(2-нитроэтил)-индолов.[92]

Взаимодействие с веществами, содержащими активные метильные группы

Относительно этой реакции было лишь известно, что конденсация нитрометана с ацетоном завершается синтезом 1,3-динитро-2,2-диметилпропана,[48, 49] который можно рассматривать как продукт присоединения нитрометана к образующемуся, по-видимому, в процессе реакции 1-нитро-2-метилпропену-1.[50, 94, 96]

При применении в качестве катализаторов гидроокиси натрия, метилата натрия, триэтиламина и четвертичных аммониевых оснований реакция останавливается на стадии производного третичного бутилового спирта; вторичные же амины катализируют синтез 1, 3-динитро-2, 2-диметилпропана:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle C{=}O + CH_3{-}NO_2 \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle COH{-}CH_2{-}NO_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle C{=}CH{-}NO_2 + CH_3{-}NO_2 \longrightarrow O_2N{-}CH_2{-}\underset{CH_3\ \ CH_3}{\overset{}{C}}{-}CH_2{-}NO_2$$

В этих же работах отмечается возможность непосредственного реагирования нитрометана с 1-нитро-2-метилпропеном-1.

В. В. Перекалиным и А. С. Полянской [51–53] впервые осуществлено взаимодействие непредельных нитропроизводных алифатического, ароматического и гетероциклического рядов с различными соединениями, содержащими активные метильные группы: тринитротолуолом, *мезо*-метилакридином, иодметилатами хинальдина, лепидина и метилбензтиазола, протекавшее по схеме:

$$O_2N{-}CH{=}CH{-}R + CH_3{-}X{=}\overset{\frown}{Y} \longrightarrow O_2N{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}X{=}Y$$

R — алкил, арил, гетерил; X=Y — электрофильный остаток.

Некоторые вещества, содержащие метильные группы, активированные гетероатомами (α-пиколин и его иодметилат, хинальдин, лепидин, метилбензтиазол, метилбензимидазол, иодметилат бензимидазола, метилбензоксазол и иодметилат бензоксазола) с нитроалкенами не реагировали.

Продукты реакции явились результатом взаимодействия лишь эквимолекулярных количеств непредельных нитросоединений и метильных компонентов. Сконденсировать два или три моля нитроалкенов (как в случае акрилонитрила) с одним молем метильной компоненты не удалось.

1-Нитро-4-метилгексен-1 с *мезо*-метилакридином образовал два изомерных продукта; однако вопрос об их структурных различиях пока остается открытым. Подобного рода пространственные изомеры обнаружены также при присоединении малонового эфира к нитростильбену. [54]

Синтезы протекали преимущественно в присутствии основных катализаторов (триэтиламина) при нагревании исходных веществ в органических растворителях (бензоле, метаноле) или при их кратковременном сплавлении (конденсация β-нитростирола с тринитротолуолом).

Из соединений с подвижными водородными атомами в метильных группах наибольшую активность в данной реакции проявил *мезо*-метилакридин; он конденсировался с нитроалкенами без участия катализатора.

Однако применение катализаторов является решающим условием успешного осуществления рассматриваемой реакции. В случае *мезо*-метилакридина катализатор также способствует сокращению времени реакции и повышению выхода.

Количество примененного катализатора не оказывало существенного влияния на течение реакции; важную роль играет его основность.

Полярные растворители — метанол и в меньшей степени ацетон — способствуют полимеризации непредельных нитросоединений. Так, фурилнитроэтилен, растворенный в бензоле, в присутствии пиперидина и диэтиламина в течение 5 суток не изменялся, а в метаноле с этим катализатором количественно заполимеризовывался.

Из синтезированных продуктов могут быть получены соответствующие амины и карбоновые кислоты, что показано на примере превращений продукта конденсации β-нитростирола и *мезо*-метилакридина:

$C_6H_5-CH(CH_2-\text{акридил-9})-CH_2-NO_2$

$\downarrow$

$C_6H_5-CH(CH_2-\text{акридил-9})-COOH$ и $[C_6H_5-CH(CH_2-\text{акридил-9})-CH_2-NH_3]^{\oplus}Cl^{\ominus}$

Присоединение к динитродиенам с несопряженными нитровинильными остатками и к сопряженным динитротриенам

Э. С. Липиной и В. В. Перекалиным[100] показано, что вследствие отсутствия взаимного влияния двух нитровинильных групп несопряженные динитродиены по своему строению подобны мононитроалканам, поэтому реакция Михаэля идет легко сразу с двумя молями метиленовой компоненты. Продукт конденсации (II) при восстановлении образовывал дипирролидон (III), который в ре-

зультате гидролиза в кислой среде превращался в 4, 7-диамино-3, 8-дифенилсебациновую кислоту (IV):

$$C_6H_5-CH{=}\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}CH_2CH_2\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}{=}CH-C_6H_5 \xrightarrow{2CH_2(COOCH_3)_2}$$

I

$$\longrightarrow C_6H_5-\underset{(H_3COOC)_2CH}{\underset{|}{CH}}-\underset{NO_2}{\underset{|}{CH}}CH_2CH_2\underset{NO_2}{\underset{|}{CH}}-\underset{CH(COOCH_3)_2}{\underset{|}{CH}}-C_6H_5 \xrightarrow{\text{„H“}}$$

II

$$\longrightarrow C_6H_5-CH-CHCH_2CH_2CH-CH-C_6H_5 \xrightarrow{(H^+)}$$

$$H_3COOC-CH \quad NH \qquad HN \quad CH-COOCH_3$$

$$\diagdown CO \diagup \qquad\qquad \diagdown CO \diagup$$

III

$$\longrightarrow C_6H_5-\underset{HOOCCH_2}{\underset{|}{CH}}-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}CH_2CH_2\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-\underset{CH_2COOH}{\underset{|}{CH}}-C_6H_5$$

IV

Динитротриены, содержащие формально сопряженные нитровинильные группы, по своему строению и химическим свойствам

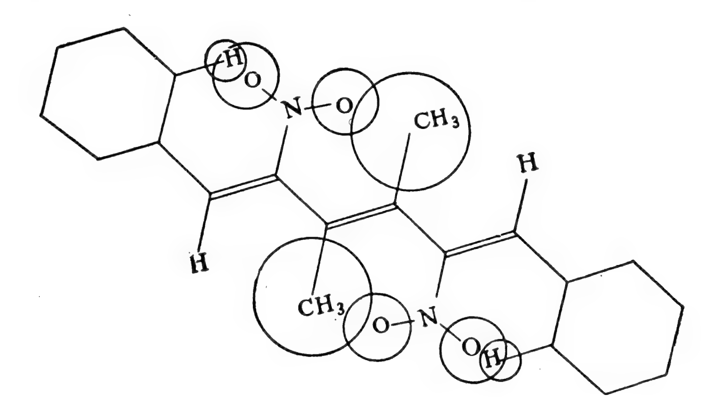


Рис. 5. 2,4-Динитро-3,4-диметил-1,6-дифенилгексатриен-1, 3, 5.

не отличаются от несопряженных динитродиенов, так как вследствие стерических препятствий, создаваемых нитрогруппами и радикалами, гексатриеновая углеродная система не располагается в одной плоскости (рис. 5). Поэтому динитротриен (V) также

конденсировался сразу с двумя молями диметилмалоната в положение 1, 2 и 5, 6: *

$$C_6H_5-CH=\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}=CH-C_6H_5$$

V

$$\downarrow 2CH_2(COOCH_3)_2$$

$$C_6H_5-\underset{(H_3COOC)_2CH}{\underset{|}{CH}}-\underset{NO_2}{\underset{|}{CH}}-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-\underset{NO_2}{\underset{|}{CH}}-\underset{CH(COOCH_3)_2}{\underset{|}{CH}}-C_6H_5$$

VI

Отсутствие сопряжения между нитровинильными группами подтверждается также данными спектров комбинационного рассеяния (табл. 1).

Таблица 1

Спектры комбинационного рассеяния динитродиенов и динитротриенов

Соединение	Частота ($см^{-1}$) и коэффициенты интенсивности линий		
	группы NO_2	бензольного кольца	группы $-C=C-$
$C_6H_5-CH=CH-NO_2$	1320 (6,6)	1585 (2,5)	1625 (4,7)
$C_6H_5-CH=\underset{NO_2}{\underset{\vert}{C}}-CH_2-CH_2-\underset{NO_2}{\underset{\vert}{C}}=CH-C_6H_5$ (I)	1315 (14)	1585 (6)	1625 (9,5)
$C_6H_5-CH=\underset{NO_2}{\underset{\vert}{C}}-\underset{CH_3}{\underset{\vert}{C}}=\underset{CH_3}{\underset{\vert}{C}}-\underset{NO_2}{\underset{\vert}{C}}=CH-C_6H_5$ (V)	1315 (4,5)	1615 (4)	1615 (2)

Коэффициенты интенсивности нитрогруппы и двойной связи у динитротриена (V) даже немного ниже, чем у β-нитростирола, что указывает на наличие пространственных затруднений для этих групп. Интенсивность двойной связи несколько ниже, чем у динитродиена (I), в то время как при наличии сопряжения ее интенсивность возросла бы примерно на порядок.

Присоединение к динитродивинилбензолам

Серия жирноароматических динитродиенов — 1, 4-*бис*-(β-нитровинил)-бензол, 1, 4-*бис*-(β-метил-β-нитровинил)-бензол, 1, 4-*бис*-

* В соответствии с литературными данными,[101] не исключено образование изоксазиноксидного цикла путем отщепления молекулы метилового спирта.

(β-фенил-β-нитровинил)-бензол — в присутствии основных катализаторов (метилат натрия, триэтиламин) была сконденсирована с различными соединениями, содержащими метиленовые группы с подвижными атомами водорода: малоновым, ацетоуксусным, нитроуксусным эфирами и фенилнитрометаном.[46, 47]

Показано, что наличие в молекулах динитродиенов двух противоположно направленных сопряженных систем не является препятствием к присоединению двух молей активного метиленового компонента:

$$O=N(\to O)-C(R)=HC-C_6H_4-CH=C(R)-N(\to O)=O$$

$$\downarrow R'H$$

$$O_2N-HC(R)-HC(R')-C_6H_4-CH(R')-CH(R)-NO_2$$

R — H, CH_3, C_6H_5; R′ — остаток активной компоненты.

Изучение присоединения малонового эфира к динитродиенам привело авторов к выводу о меньшей реакционной способности 1, 4-*бис*-(β-фенил-β-нитровинил)-бензола, что, очевидно, определяется пространственными препятствиями, создаваемыми фенильными кольцами у двойных связей.

Присоединение к динитробутадиенам

Исследование строения 1, 4-динитробутадиена-1, 3 (I) методом измерения интенсивностей полос спектров комбинационного рассеяния света (КРС) показало, что он представляет собой сопряженную систему, включающую нитрогруппу и двойные связи.

Введение алкильных (метильных) групп нарушает копланарность и сопряжение 1, 4-динитробутадиенов (1, 4-динитро-2, 3-диметилбутадиен-1, 3, II). Роль бензольных колец (в положениях 2, 3 и 1, 4) сложнее: они подчас существенно изменяют плоскостное строение молекулы (*цис-цис*-1, 4-динитро-2, 3-дифенилбутадиен-1, 3, III) и в то же время вносят значительный вклад в сопряжение (1, 4-динитро-1, 4-дифенилбутадиен-1, 3, IV).

Химическое состояние 1, 4-динитробутадиенов-1, 3 до сего времени оставалось неизученным. При исследовании реакционной способности 1, 4-динитробутадиенов (Э. С. Липина, В. В. Перекалин),[102] диеновая система которых обладает пониженной электронной плотностью, было естественно обратиться к реакциям нуклеофильного присоединения (нуклеофильное галогенирование,

реакция Михаэля, диеновый синтез, в котором динитродиены выступают как диенофилы):

$$O_2N-CH=CH-CH=CH-NO_2 + H_2C\begin{matrix} \diagup CO-CH_2 \diagdown \quad \diagup CH_3 \\ \qquad\qquad\quad C \\ \diagdown CO-CH_2 \diagup \quad \diagdown CH_3 \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow O_2N-CH_2-CH=\underset{\substack{| \\ \text{5,5-диметилциклогександион-1,3-ил-2}}}{C}-CH_2-NO_2$$

(в продукте к атому C присоединён цикл: O=C–C–C=O, CH₂–C(CH₃)(CH₃)–CH₂)

В аналогичных условиях 1,4-динитробутадиен-1,3 (II) не присоединяет метиленовые компоненты, а под влиянием органических оснований претерпевает аллильную перегруппировку и превращается в 2, 3-ди-(нитрометил)-бутадиен-1, 3 (IIa):

$$\underset{\text{II}}{O_2N-CH=C(CH_3)-C(CH_3)=CH-NO_2} \xrightarrow{B} \underset{\text{IIa}}{O_2N-H_2C-C(=CH_2)-C(=CH_2)-CH_2-NO_2}$$

В 1, 4-динитродифенилбутадиенах бензольные ядра значительно нарушают копланарность молекулы и повышают их устойчивость к основаниям, поэтому по своей склонности к реакции Михаэля они приближаются к мононитроалкенам. Однако реакции нуклеофильного присоединения у 2, 3- и 1, 4-дифенилзамещенных динитробутадиенов (III и IV) протекают различно, что связано, вероятно, с первичным пространственным эффектом фенильных радикалов.

цис-цис и *транс-транс*-Изомеры 1,4-динитро-2,3-дифенилбутадиена-1, 3 (III) присоединяют метиленовые компоненты к концевым углеродным атомам с последующим отщеплением одного моля азотистой кислоты и образованием диеновой системы, что возможно лишь при первоначальном 1, 4-присоединении.

Строение продукта реакции подтверждается ИК-спектром, в котором присутствуют полоса сопряженной нитрогруппы (1530, 1360 $см^{-1}$) и расщепленная полоса двойной связи (1605, 1640 $см^{-1}$), характеризующая бутадиеновую систему:

$$\underset{\text{III}}{\underset{NO_2}{CH}=\underset{C_6H_5}{C}-\underset{C_6H_5}{C}=\underset{NO_2}{CH}} + CH_2(CN)_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{NO_2}{CH_2}-\underset{C_6H_5}{C}=\underset{C_6H_5}{C}-\underset{NO_2}{CH}-CH(CN)_2 \xrightarrow[-HNO_2]{}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{IIIa}}{\underset{NO_2}{CH}=\underset{C_6H_5}{C}-\underset{C_6H_5}{C}=CH-CH(CN)_2}$$

В случае малонового эфира и димедона продукты присоединения претерпевают дальнейшие превращения, связанные с циклизацией.

цис-цис-Изомер значительно легче, чем *транс-транс-,* взаимодействует с такой активной метиленовой компонентой, как динитрил малоновой кислоты. При взаимодействии с менее активным малоновым эфиром *цис-цис*-изомер под влиянием оснований сначала превращается в *транс-транс*-изомер, который затем медленно вступает в реакцию.

1, 4-Динитро-1, 4-дифенилбутадиен (IV) присоединяет метиленовые компоненты в положение 1, 2 с последующей изомеризацией двойной связи в положение 2, 3. В этом случае реакция Михаэля идет значительно легче, чем с динитродиеном (III), что, вероятно, объясняется отсутствием заместителей у второго углеродного атома, куда присоединяется карбанион метиленовой компоненты. Аллильная изомеризация двойной связи, возможно, объясняется рассмотренными выше обстоятельствами: нитровинильная система с жесткими валентными углами значительно более пространственно напряжена, чем нитроаллильная:

$$O_2N-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}=CH-CH=\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}-NO_2 + RCHX_2 \longrightarrow O_2N-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-\overset{RCX_2}{\overset{|}{C}}=CH-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-NO_2$$

IV — IVa — IVв

IVa: R — H, X — CN; IVб: R — H, X — $COOCH_3$; IVв: R — CH_3, X — $COOCH_3$

$$\text{IVв} \xrightarrow{Br_2,\ CH_3ONa} O_2N-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{CBr}}-\overset{CH_3C(COOCH_3)_2}{\overset{|}{C}}=CH-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{CBr}}-NO_2$$

IVг

Порядок присоединения подтверждается строением продукта реакции, которое установлено следующим путем: 1) превращение натриевой соли (IVв) в дибромид указывает на наличие двух подвижных атомов водорода у атомов углерода, связанных с нитрогруппой, что исключает образование продукта присоединения в положение 1, 4; 2) присутствие в ИК-спектре полосы поглощения нитрогруппы (1554 *см*$^{-1}$) у продукта присоединения (IVв) подтверждает наличие двух одинаковых по своему положению несопряженных нитрогрупп. В спектре дибромида (IVг) также присутствует одна полоса нитрогруппы, но уже смещенная несколько в сторону больших частот (1570 *см*$^{-1}$), что характерно для α-галогенонитросоединений.

Электрофильность 1, 4-динитробутадиенов-1,3, также проявляется в реакции диенового синтеза,

Присоединение к 1-бром-1-нитроалкенам

1-Бром-1-нитроалкены, химия которых практически не исследована, открывают широкие возможности синтеза различных классов органических соединений.

Уместно было допустить возможность превращения продуктов нуклеофильного присоединения к 1-бром-1-нитроалкенам соединений с активными метиленовыми группами (в зависимости от их строения) в замещенные нитроалкены, нитроциклопропаны и нитродигидрофураны.[104]

Замещенные 1-бром-1,3-динитробутана (I), полученные присоединением 2-нитропропана к 1-бром-1-нитропропену-1 и β-бром-β-нитростиролу, обработкой эквимолекулярным количеством триэтиламина были дегидробромированы и образовали сопряженно-несопряженные динитропропены (II) (А. С. Полянская, Н. И. Абоскалова).

В соответствии со строением продуктов присоединения, установленным встречным синтезом, этот путь дегидрогалогенирования был единственным. ИК-Спектры также подтвердили строение динитроалкенов:

$$(O_2N)(Br)C{=}CH(R) + H{-}C(CH_3)_2{-}NO_2 \longrightarrow$$

$$\underset{\text{I}}{(O_2N)(Br)CH{-}CH(R){-}C(CH_3)_2{-}NO_2} \xrightarrow[-\text{HBr}]{(C_2H_5)_3N} \underset{\text{II}}{O_2N{-}CH{-}C(R){-}C(CH_3)_2{-}NO_2}$$

R—CH_3, C_6H_5.

Дегидробромирование эфиров 4-бром-4-нитро-2-карбоксибутановых кислот (III) — продуктов присоединения к β-бром-β-нитроалкенам малонового эфира, не склонного к таутомерным превращениям, привело к замещенным нитроциклопропанам (IV) (А. С. Сопова, В. В. Перекалин, О. И. Юрченко).[105]

В зависимости от условий реакций сначала образуются продукты михаэлевского присоединения, которые затем дегидробромируются в нитроциклопропаны или сразу, без выделения продуктов присоединения, получаются производные нитроциклопропанов.

Так, например, присоединение малонового эфира к 1-бром-1-нитропропену-1 и 1-бром-1-нитропентену-1 было осуществлено при —70° С в присутствии эквимолекулярных количеств этилата натрия; реакция с 2-бром-2-нитро-1-арилэтиленами протекала при бо-

лее высокой температуре. Нагревание продуктов присоединения в этаноле (бензоле) с молекулярным количеством ацетата калия или триэтиламина приводило к циклизации с отщеплением бромистоводородной кислоты.

Кипячение эквимолекулярных количеств малонового эфира и 2-бром-2-нитро-1-алкил(арил)этилена в этаноле с молекулярным количеством ацетата калия (или в бензоле с триэтиламином) сразу завершалось образованием нитроциклопропанов.

Строение полученных нитроциклопропанов было однозначно установлено встречным синтезом. Специально синтезированные эфиры 2-бром-4-нитро-2-карбоксибутановых кислот (V) [105] после отщепления бромистого водорода образовали продукты, идентичные IV, что исключало возможность возникновения нитродигидрофурановых и изоксазолиновых производных:

$$(O_2N)(Br)C{=}CH{-}R + CH_2(COOR')_2 \xrightarrow[-70-0^\circ C]{CH_3ONa}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{III}}{(O_2N)(Br)CH{-}CH(R){-}CH(COOR')_2} \xrightarrow{1.\ CH_3COOK,\ 2.\ (C_2H_5)_3N}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{IV}}{\text{1-}R\text{-2-}O_2N\text{-3,3-}(COOR')_2\text{-циклопропан}} \xrightarrow{Ni/H_2} \underset{\text{VI}}{\text{пирролидон: }R,\ COOR',\ =O,\ N{-}H}$$

$$\uparrow$$

$$\underset{\text{V}}{O_2N{-}CH_2{-}CH(R){-}C(Br)(COOR')_2}$$

$R - CH_3\,(IV^1)$, $C_2H_5\,(IV^2)$, $C_3H_7\,(IV^3)$, $C_6H_5\,(IV^4)$, *n*-$C_6H_4NO_2\,(IV^5)$, *м*-$C_6H_4NO_2\,(IV^6)$; R'—C_2H_5, CH_3.

Продукты IV^5 и IV^6 были разделены на два ряда, по-видимому, *цис-транс*-изомеров.

Восстановление эфиров нитроциклопропандикарбоновых кислот (IV) в результате непосредственного раскрытия цикла или предварительной изомеризации в алкены привело к известным пирролидонкарбоновым кислотам (VI).

Взаимодействие 1-бром-1-нитроалкенов с дигидрорезорцином и димедоном, являющимися преимущественно моноенолами, завершалось образованием замещенных нитродигидрофуранов (VII)

(А. С. Сопова, В. В. Перекалин, В. М. Берестовицкая).[106–108] ИК-Спектры подтверждают строение продуктов реакции:

$O_2N(Br)C{=}CHR$ + 5,5-R′,R′-3-гидроксициклогекс-2-енон

↓

[$O_2N(Br)CH{-}CHR{-}$(2-ацил-3-гидрокси-5,5-R′,R′-циклогексенон)]

↓ $-HBr$

VII

$-HNO_2$ → VIII; Ni/H_2 → IX; Ni/C_2H_5OH, 75° C → X

VIII IX X

Производные нитродигидрофуранов, содержащие в *м*- и *п*-положении бензольного ядра нитрогруппы, благоприятствующие нуклеофильной денитрации дегидрофуранового цикла, превращались в замещенные фураны (VIII).

Гидрирование нитродигидрофуранов над скелетным никелевым катализатором сопровождалось реакцией перегетероциклизации и приводило к замещенным пирролинам (IX), легко дегидрирующимся в замещенные пирролы (X).

2. Алкилирование и арилирование магнийорганическими соединениями

Непредельные нитросоединения способны реагировать с металлалкил(арил)галогенидами с образованием нитроалканов, изонитросоединений, оксимов и гидроксиламина.[57]

Г. Бакли[58] исследовал реакцию алкилирования 1-нитро-2-метилпропена-1 (I) с магнийбромэтилом и предложил ее механизм: 1,4-присоединение реактива Гриньяра к сопряженной системе (I) дает преимущественно комплекс (II), гидролиз которого приводит к нитроалкану (III). Однако благодаря наличию системы $C=N\rightarrow O$ становится возможным присоединение второго моля гриньяровского реактива и образование комплекса (IV), превращающегося при гидролизе в оксим (V).

Частично магнийбромэтил присоединяется в 1,2-положение с образованием комплекса (VI):

$$\underset{\text{I}}{(CH_3)_2C{=}CH{-}N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}} \xrightarrow{Mg(Br)-C_2H_5} \underset{\text{VI}}{(CH_3)_2C{=}CH{-}N(OMgBr)(\rightarrow O)(C_2H_5)}$$

$$\xrightarrow{} \underset{\text{II}}{\left|(CH_3)_2C(C_2H_5){-}CH{=}N\begin{smallmatrix}\nearrow OMgBr\\ \searrow O\end{smallmatrix}\right|} \rightarrow \underset{\text{III}}{(CH_3)_2C(C_2H_5){-}CH_2{-}NO_2}$$

$$\text{II} \xrightarrow{Mg(Br)(C_2H_5)} \underset{\text{IV}}{\left|(CH_3)_2C(C_2H_5){-}CH(C_2H_5){-}N\begin{smallmatrix}\nearrow OMgBr\\ \searrow OMgBr\end{smallmatrix}\right|} \rightarrow \underset{\text{V}}{(CH_3)_2C(C_2H_5){-}C(C_2H_5){=}NOH}$$

Таким образом, в описанной реакции получаются нитроалканы с трудноотделимыми примесями.

На первой стадии механизм реакции взаимодействия вторичных и первичных нитроалкенов совпадает, так как в результате реакции получены продукты 1,4- и 1,2-присоединения; однако ход дальнейших превращений со вторичными нитроалкенами остается пока невыясненным.

Несколько усложняет реакцию и снижает выход протекающая одновременно побочная реакция полимеризации нитроалкенов. Однако при проведении реакции (при 10° С) в избытке реактива Гриньяра полимеризация полностью подавляется.[59]

Интересно отметить, что β-нитростирол и нитростильбен образуют с магнийбромфенилом исключительно продукты 1,4-присоединения, которые не способны взаимодействовать со вторым молем магнийбромфенила, но легко присоединяют магнийбромметил, магнийбромэтил- и магнийбромбензил.

При подкислении комплексов в каждом случае получаются соответствующие изонитросоединения:

$$C_6H_5CH{=}CH{-}NO_2 + C_6H_5MgBr$$

$$\downarrow$$

$$(C_6H_5)_2\,CH{-}CH{=}N\begin{smallmatrix}\nearrow OMgBr \\ \searrow O\end{smallmatrix}$$

$$\xrightarrow{H^{\oplus}} (C_6H_5)_2\,CH{-}CH{=}N\begin{smallmatrix}\nearrow OH \\ \searrow O\end{smallmatrix}$$

$$\xrightarrow{C_2H_5MgBr} (C_6H_5)_2\,CH{-}\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}{-}N\begin{smallmatrix}\nearrow OMgBr \\ \searrow OMgBr\end{smallmatrix}$$

$$\xrightarrow{H^{\oplus}} (C_6H_5)_2\,CH{-}\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}}{=}N\begin{smallmatrix}\nearrow OH \\ \searrow O\end{smallmatrix}$$

3. Каталитическое арилирование

Реакции алкилирования и арилирования непредельных нитросоединений сложны и мало изучены.

А. Ламберт с сотрудниками[60] вводили в реакцию с бензолом и толуолом 3-нитро-2-метилпропен-1 и 1-нитро-2-метилпропен-1, используя в качестве катализатора хлорид алюминия и фторид бора. В случае 3-нитро-2-метилпропена-1 (I) бензол и толуол присоединяются по месту двойной связи с образованием 1-нитро-2-метил-2-фенилпропана (II) и 1-нитро-2-метил-2-(*п*-толил)-пропана (III):

$$\underset{\text{I}}{CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH_2{-}NO_2} \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6} \underset{\text{II}}{(CH_3)_2\,\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}{-}CH_2{-}NO_2}$$

$$\underset{\text{I}}{CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH_2{-}NO_2} \xrightarrow[BF_3]{C_6H_5CH_3} \underset{\text{III}}{(CH_3)_2\,\overset{\displaystyle O_2N{-}CH_2}{\overset{|}{C}}{-}C_6H_4{-}CH_3}$$

Наличие нитрогруппы, сопряженной с двойной связью, усложняет реакцию; так, 1-нитро-2-метилпропен-1 (IV) с толуолом в присутствии фторида бора дает смесь продуктов, содержащую преимущественно 1-нитро-2-метил-2-(*п*-толил)-пропан (V) и 2-ме-

тил-2-(*n*-толил)-пропангидроксамовую кислоту (VI), как результат 1,4-присоединения:

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}N{\overset{\nearrow O}{\searrow O}} \xrightarrow[\text{1,4-Присоединение}]{C_6H_5CH_3} \begin{matrix} HO \\ O \end{matrix}{>}N{=}CH{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}CH_3 \longrightarrow HOHN{-}CO{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}CH_3 \ (\text{VI})$$

$$\text{IV} \xrightarrow[\text{1,2-Присоединение}]{C_6H_5CH_3} O_2N{-}CH_2{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}CH_3 \ (\text{V})$$

Использование хлорида алюминия в качестве катализатора изменяет ход реакции. При взаимодействии 1-нитро-2-метилпропена-1 с бензолом сначала образуется 1,2-дихлор-2-метилпропанальдоксим (VII), превращающийся затем в 1-хлор-2-метил-2-фенилпропанальдоксим (VIII):

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}NO_2 \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6} \left[(CH_3)_2\underset{Cl}{\underset{|}{C}}{-}\underset{Cl}{\underset{|}{C}}{=}NOH\right]_{\text{VII}} \xrightarrow{C_6H_6} (CH_3)_2\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}{-}\underset{Cl}{\underset{|}{C}}{=}NOH \ (\text{VIII})$$

Исследована также реакция конденсации бензола с 1,1,1-трихлор-3-нитропропеном-2 и β-нитростиролом в присутствии хлорида алюминия [86, 87] и реакция конденсации β-нитростирола с толуолом [88] в присутствии фторида бора.

4. Цианирование

Реакция цианидов щелочных металлов с непредельными нитросоединениями приводит к синтезу β-нитроцианидов.

Впервые А. Голлеман [61] в 1904 г. показал, что при взаимодействии β-нитростирола с синильной кислотой образуются два стереоизомерных 1,4-динитро-2-циано-2,3-дифенилбутана:

$$C_6H_5CH{=}CH{-}NO_2 \xrightarrow{HCN} C_6H_5\overset{CN}{\overset{|}{C}H}{-}CH_2{-}NO_2 \xrightarrow{C_6H_5CH{=}CH{-}NO_2}$$

$$\longrightarrow O_2N{-}CH_2{-}\overset{CN}{\overset{|}{\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}}}{-}\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}H}{-}CH_2{-}NO_2$$

Таблица 2

Алкил(арил)полинитроалканы и их производные

$$O_2N{-}C(R){=}CH(R'){-}\ \xrightarrow{R'''CH_2NO_2}\ O_2N{-}CH(R){-}CH(R'){-}CH(R'''){-}NO_2$$

$$O_2N{-}C(R){=}CH(R'){-}\ \xrightarrow{R''CH(NO_2)_2}\ O_2N{-}CH(R){-}CH(R'){-}CH(NO_2)_2(R'')$$

$$O_2N{-}C(R){=}CH(R'){-}\ \xrightarrow{CH(NO_2)_3}\ O_2N{-}CH(R){-}CH(R'){-}C(NO_2)_3$$

№ п. п.	Полученное вещество	Исходные вещества: нитроалкен	Исходные вещества: нитроалкан	Температура плавления, °С	Температура, кипения, °С	Выход, вес. %	Литература
1	$O_2N{-}CH_2CH_2C(NO_2)_2(CH_3)$	$O_2N{-}CH{=}CH_2$	$CH_3CH(NO_2)_2$	—	114—115/1	50,6	65
2	$O_2N{-}CH_2CH_2C(NO_2){=}NOOK$	$O_2N{-}CH{=}CH_2$	$CH_2OHC(NO_2){=}NOOK$	118—119 (разл.)	—	13	65
3	$O_2N{-}CH_2CH_2C(NO_2)_3$	$O_2N{-}CH{=}CH_2$	$CH(NO_2)_3$	50—51	—	50	71
4	$(O_2N)_2C(CH_2CH_2{-}NO_2)CH_2CH_2C(NO_2)_2(CH_2CH_2{-}NO_2)$	$O_2N{-}CH{=}CH_2$	$(O_2N)_2CHCH_2{-}CH_2CH(NO_2)_2$	147—150	—	58	72
5	$KOON{=}C(NO_2)CH_2C(NO_2)_2(CH_2OH)$	$[(O_2N)_2C{=}CH_2]$	$CH_2OHC(NO_2){=}NOOK$	110 (разл.)	—	70	65

6	$O_2N{-}CHCH_2C(CH_3)_2$ $\quad\ \vert \qquad\ \vert$ $\quad CH_3 \quad NO_2$	$O_2N{-}C{=}CH_2$ $\vert$ CH_3	$CH_3CH{-}NO_2$ $\vert$ CH_3	—	80/0,2	26	3
7	$O_2N{-}CHCH_2C(NO_2)_2$ $\quad\ \vert \qquad\ \vert$ $\quad CH_3 \quad CH_3$	$O_2N{-}C{=}CH_2$ $\vert$ CH_3	$CH_3CH(NO_2)_2$	—	108/0,2	93,2	56, 65
8	$HOON{=}CCH_2C(NO_2)_3$ $\vert$ CH_3	$O_2N{-}C{=}CH_2$ $\vert$ CH_3	$CH(NO_2)_3$	91—91,5	—	95	9
	$O_2N{-}CHCH_2C(NO_2)_3$ $\vert$ CH_3	$O_2N{-}C{=}CH_2$ $\vert$ CH_3	$CH(NO_2)_3$	51—51,2	—	73	65, 9
9	$O_2N{-}CH_2CH{-}C(NO_2)_2$ $\quad \vert \qquad \vert$ $\quad CH_3 \ \ CH_3$	$O_2N{-}CH{=}CHCH_3$	$CH_3CH(NO_2)_2$	—	130—131/1	86,3	65
10	$O_2N{-}CH_2CH{-}C(NO_2)_2$ $\quad \vert \qquad \vert$ $\quad CH_3 \ \ CH_2CH_3$	$O_2N{-}CH{=}CHCH_3$	$CH_3CH_2CH(NO_2)_2$	—	109—110,5/1	49,2	69
11	$O_2N{-}CH\left[\begin{matrix}CH_2C(NO_2)_2\\ \vert\\ CH_3\end{matrix}\right]_2$	$O_2N{-}CCH_2COOCH_3$ $\Vert$ CH_2	$CH_3CH(NO_2)_2$	81—82	—	43,1	74
12	$O_2N{-}CH\left[\begin{matrix}CH_2C(NO_2)_2\\ \vert\\ CH_2CH_3\end{matrix}\right]_2$	$O_2N{-}CCH_2COOCH_3$ $\Vert$ CH_2	$CH_3CH_2CH(NO_2)_2$	91—92	—	50,7	74
13	$O_2N{-}CH\left[\begin{matrix}CH_2C(NO_2)_2\\ \vert\\ C_3H_7\end{matrix}\right]_2$	$O_2N{-}CCH_2COOCH_3$ $\Vert$ CH_2	$C_3H_7CH(NO_2)_2$	81—82	—	46,3	74
14	$O_2N{-}CH\left[\begin{matrix}CH_2CCH_2CH_2OCOCH_3\\ \diagup\diagdown\\ NO_2\ NO_2\end{matrix}\right]_2$	$O_2N{-}CCH_2COOCH_3$ $\Vert$ CH_2	$H_3COOCH_2CH_2CH(NO_2)_2$	62—63	—	—	74

Продолжение

№ п.п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Темпера-тура плавления, °С	Темпера-тура кипения, °С	Выход, вес. %	Лите-ратура
		нитроалкен	нитроалкан				
15	$O_2N-CH_2\underset{CH_3CH_2}{CH}\underset{NO_2}{C}(CH_3)_2$	$O_2N-CH=CHCH_2CH_3$	$(CH_3)_2CH-NO_2$	—	—	85	2, 4
16	$O_2N-CH_2\underset{CH_3CH_2}{CH}\underset{CH_3}{C}(NO_2)_2$	$O_2N-CH=CHCH_2CH_3$	$CH_3CH(NO_2)_2$	—	128/0,5	93,2	65
17	$O_2N-CH_2\underset{CH_3CH_2}{CH}\underset{CH_2CH_3}{C}(NO_2)_2$	$O_2N-CH=CHCH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH(NO_2)_2$	—	130—130,2/2	75	69
18	$O_2N-\underset{CH_3CH_2}{CH}CH_2\underset{CH_2CH_3}{CH}-NO_2$	$O_2N-C(=CH_2)CH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH_2-NO_2$	33	—	—	4
19	$O_2N-\underset{CH_3CH_2}{CH}CH_2\underset{NO_2}{C}(CH_3)_2$	$O_2N-C(=CH_2)CH_2CH_3$	$(CH_3)_2CH-NO_2$	25 (К-соль)	—	90	2, 4
20	$O_2N-\underset{CH_3CH_2}{CH}CH_2\underset{CH_3}{C}(NO_2)_2$	$O_2N-C(=CH_2)CH_2CH_3$	$CH_3CH(NO_2)_2$	—	90—92/0,2	65	65
21	$HOON=\underset{CH_3CH_2}{C}CH_2C(NO_2)_3$	$O_2N-C(=CH_2)CH_2CH_3$	$CH(NO_2)_3$	70,5—71	—	99	9
22	$O_2N-\underset{CH_3}{CH}-\underset{CH_3}{CH}-\underset{CH_3}{CH}-NO_2$	$O_2N-\underset{CH_3}{C}=CHCH_3$	$CH_3CH_2-NO_2$	—	95/0,5	28	3

23	$O_2N-CH(CH_3)-CH(CH_3)-C(CH_3)_2NO_2$	$O_2N-C(CH_3)=CHCH_3$	$(CH_3)_2CH-NO_2$	—	92/0,5	47	4
24	$O_2N-CH_2CH(CH_2CH_2CH_3)-C(NO_2)_2CH_3$	$O_2N-CH=CHCH_2CH_2CH_3$	$CH_3CH(NO_2)_2$	—	124—125/0,5	—	65
25	$O_2N-CH_2CH(CH_2CH_2CH_3)-C(NO_2)_2CH_2CH_3$	$O_2N-CH=CHCH_2CH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH(NO_2)_2$	—	122—123/1	81,1	69
26	$HOON=C(CH_2CH_2CH_3)CH_2C(NO_2)_3$	$O_2N-C(=CH_2)CH_2CH_2CH_3$	$CH(NO_2)_3$	85—85,5	—	81,2	9
27	$HOON=C(CH(CH_3)_2)CH_2C(NO_2)_3$	$O_2N-C(=CH_2)CH(CH_3)_2$	$CH(NO_2)_3$	93—93,5	—	86,7	9
28	$C_6H_{10}(NO_2)-C(CH_3)_2NO_2$	$C_6H_9NO_2$	$(CH_3)_2CH-NO_2$	108	—	16	3
29	$H_3COOCCH_2CH_2CH(NO_2)CH_2C(NO_2)_2CH_3$	$H_3COOCCH_2CH_2C(NO_2)=CH_2$	$CH_3CH(NO_2)_2$	56	—	60	11
30	$O_2N-CH_2CH(C_6H_5)-CH(C_6H_5)-NO_2$	$O_2N-CH=CHC_6H_5$	$C_6H_5CH_2-NO_2$	148	—	94	5
31	$O_2N-CH_2CH(C_6H_5)C(NO_2)_3$	$O_2N-CH=CHC_6H_5$	$CH(NO_2)_3$	87—88	—	41	70
32	$C_6H_5CH(NO_2)-CH(C_6H_5)-CH(NO_2)COOC_2H_5$	$O_2N-C(COOC_2H_5)=CHC_6H_5$	$C_6H_5CH_2-NO_2$	130	—	82	12

Таблица 3

Арил- и гетерилдинитроалканы и их производные

$$O_2N-\underset{R}{C}=CH-R'''-CH=\underset{R}{C}-NO_2 + (R'')_2CH_2 \longrightarrow O_2N-\underset{R}{CH}-\underset{R'-CH-R''}{CH}-R'''-\underset{CH(R')-R''}{CH}-\overset{R}{CH}-NO_2$$

№ п.п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
		арилдинитродиен	метиленовая компонента			
1	$O_2N-CH_2CH(C_6H_4)CH(NO_2)C_6H_5$ (п-); $O_2N-CH_2CH(-)CH(NO_2)C_6H_5$, т. е. $C_6H_4[CH(CH_2NO_2)CH(NO_2)C_6H_5]_2$	$O_2N-CH=CH-C_6H_4-CH=CH-NO_2$	$C_6H_5CH_2-NO_2$	219—222	85	46, 47
2	$C_6H_4[CH(CH_2NO_2)CH(NO_2)COC_6H_5]_2$	$O_2N-CH=CH-C_6H_4-CH=CH-NO_2$	$C_6H_5COCH_2-NO_2$	184—185	85	13, 14

3	NO_2 $O_2N-CH_2CHCHCO-C_6H_4-OCH_3$ C_6H_4 (п-) $O_2N-CH_2CHCHCO-C_6H_4-OCH_3$ NO_2	$O_2N-CH=CH$ C_6H_4 (п-) $O_2N-CH=CH$	$CH_2CO-C_6H_4-OCH_3$ NO_2	187—187,5	57	13, 14
4	NO_2 $O_2N-CH_2CHCHCOOC_2H_5$ C_6H_4 (п-) $O_2N-CH_2CHCHCOOC_2H_5$ NO_2	$O_2N-CH=CH$ C_6H_4 (п-) $O_2N-CH=CH$	$CH_2COOC_2H_5$ NO_2	171—174	~100	46, 47
5	O_2N-CH_2CH (—C4 пиразолона: CH_3, N, $O=$, $N-C_6H_5$) C_6H_4 (п-) O_2N-CH_2CH (—C4 пиразолона: CH_3, N, $O=$, $N-C_6H_5$)	$O_2N-CH=CH$ C_6H_4 (п-) $O_2N-CH=CH$	3-метил-1-фенилпиразолон-5: CH_3, N, $O=$, $N-C_6H_5$	246—247	85	46, 47

Продолжение

№ п.п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
		арилдинитродиен	метиленовая компонента			
6	$COOC_2H_5$ $O_2N-CH_2CHCHCOCH_3$ C_6H_4 $O_2N-CH_2CHCHCOCH_3$ $COOC_2H_5$	$O_2N-CH=CH$ C_6H_4 $O_2N-CH=CH$	$CH_3COCH_2COOC_2H_5$	185—186	86	46, 47
7	CN $O_2N-CH_2CHCHCOOC_2H_5$ C_6H_4 $O_2N-CH_2CHCHCOOC_2H_5$ CN	$O_2N-CH=CH$ C_6H_4 $O_2N-CH=CH$	$NCCH_2COOC_2H_5$	170—171	76	46, 47
8	$O_2N-CH_2CHCH(COOC_2H_5)_2$ C_6H_4 $O_2N-CH_2CHCH(COOC_2H_5)_2$	$O_2N-CH=CH$ C_6H_4 $O_2N-CH=CH$	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	158—160	72	46, 47

9	$p\text{-}C_6H_4[CH(CH(CH_3)NO_2)CH(COOCH_3)_2]_2$ (drawn: $O_2N-CH(CH_3)-CH(C_6H_4-)-CH(COOCH_3)_2$, para-disubstituted benzene)	$p\text{-}C_6H_4[CH=C(CH_3)NO_2]_2$ (drawn: $O_2N-C(CH_3)=CH-C_6H_4-CH=C(CH_3)-NO_2$)	$CH_2(COOCH_3)_2$	182—183	91	46, 47
10	$p\text{-}C_6H_4[CH(CH(C_6H_5)NO_2)CH(COOCH_3)_2]_2$ (drawn: $O_2N-CH(C_6H_5)-CH(C_6H_4-)-CH(COOCH_3)_2$, para-disubstituted benzene)	$p\text{-}C_6H_4[CH=C(C_6H_5)NO_2]_2$ (drawn: $O_2N-C(C_6H_5)=CH-C_6H_4-CH=C(C_6H_5)-NO_2$)	$CH_2(COOCH_3)_2$	193—196	73	46, 47
11	$[(H_3COOC)_2CHCH(C_6H_5)-CH(NO_2)CH_2-]_2$	$[C_6H_5CH=C(NO_2)CH_2-]_2$	$CH_2(COOCH_3)_2$	145; 205	—	100
12	$[(H_3COOC)_2CHCH(C_6H_5)-CH(NO_2)-C(CH_3)=]_2$	$[C_6H_5CH=C(NO_2)-C(CH_3)=]_2$	$CH_2(COOCH_3)_2$	155—160 206	25 30	100

Таблица 4

Бромнитроалканы и нитродигидрофураны

$(O_2N)(Br)C{=}CH{-}R \xrightarrow{H_2C(COR')_2} (O_2N)(Br)CH{-}CH(R){-}CH(COR')_2$

$(O_2N)(Br)C{=}CH{-}R$ + 5,5-R″,R″-циклогексан-1,3-дион $\rightarrow (O_2N)(Br)CH{-}CH(R){-}$[2-(3-гидрокси-5,5-R″,R″-циклогекс-2-ен-1-он)] $\rightarrow$ 2-O_2N-3-R-6,6-R″,R″-4-оксо-тетрагидробензофуран

R—H, алкил, арил; R′—CH_3, OC_2H_5; R″—H, CH_3

№ п. п.	Полученное вещество	Бромнитроалкен	Метиленовая компонента	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
1	$(O_2N)(Br)CHCH(CH_3)CH(COOC_2H_5)(COCH_3)$	$(O_2N)(Br)C{=}CH{-}CH_3$	$H_2C(COOC_2H_5)(COCH_3)$	—	139—140/1	40	105, 108
2	$(O_2N)(Br)CHCH(CH_3)CH(COOC_2H_5)_2$	$(O_2N)(Br)C{=}CH{-}CH_3$	$H_2C(COOC_2H_5)_2$	—	139/0,8	32	104, 105
3	$(O_2N)(Br)CH{-}CH(C_3H_7){-}CH(COOC_2H_5)_2$	$(NO_2)(Br)C{=}CH{-}C_3H_7$	$H_2C(COOC_2H_5)_2$	—	153/1	33	105

4	$O_2N(Br)CH-CH(C_3H_7)-CH(COOC_2H_5)(COCH_3)$	$NO_2(Br)C=CH-C_3H_7$	$H_2C(COOC_2H_5)(COCH_3)$	—	137/1	50,6	104, **105**
5	O; C_6H_5; H; $-NO_2$; O	$NO_2(Br)C=CH-C_6H_5$	O; H; O	101	—	70	106
6	NO_2; O; H; $-NO_2$; O	$NO_2(Br)C=CH-C_6H_4-NO_2$	O; H; O	167—168	—	76	106
7	NO_2; O; H; O	$NO_2(Br)C=CH-C_6H_4-NO_2$	O; H; O	189	—	74,4	106
8	O; $-NO_2$; H; $-NO_2$; O	$NO_2(Br)C=CH-C_6H_4-NO_2$	O; H; O	196—197	—	71	106, **108**

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Бромнитроалкен	Метиленовая компонента	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
9	O; H; O; NO_2	$O_2N(Br)C{=}CH{-}C_6H_4{-}NO_2$	O; H; O	94—95	—	60	106, 108
10	O; $CH_2CH(NO_2)Br$; CH_3; CH_3; H; O	$O_2N(Br)C{=}CH_2$	O; H; CH_3; CH_3; O	132—133	—	18	106, 108
11	O; CH_3; CH_3; H; O; NO_2	$O_2N(Br)C{=}CH_2$	O; H; CH_3; CH_3; O	98—99	—	90	106, 108
12	O; CH_3; CH_3; CH_3; H; O; NO_2	$O_2N(Br)C{=}CHCH_3$	O; H; CH_3; CH_3; O	78	—	31,7	107
13	O; C_3H_7; CH_3; CH_3; H; O; NO_2	$O_2N(Br)C{=}CH{-}C_3H_7$	O; H; CH_3; CH_3; O	81—82	—	37,6	107

14	O, C_6H_5, CH_3, CH_3, H, NO_2, O	O_2N, Br, $C{=}CH{-}C_6H_5$	O, H, CH_3, CH_3, O	108	—	80,6	107, 108
15	NO_2, O, CH_3, CH_3, H, NO_2, O	O_2N, Br, $C{=}CH{-}C_6H_4{-}NO_2$	O, H, CH_3, CH_3, O	153	—	60	106
16	NO_2, O, CH_3, CH_3, H, O	O_2N, Br, $C{=}CH{-}C_6H_4{-}NO_2$	O, H, CH_3, CH_3, O	134—135	—	42	106
17	O, NO_2, CH_3, CH_3, H, NO_2, O	NO_2, Br, $C{=}CH{-}C_6H_4$, NO_2	O, H, CH_3, CH_3, O	177—177,5	—	60	106, 108
18	O, NO_2, CH_3, CH_3, H, O	O_2N, Br, $C{=}CH{-}C_6H_4$, NO_2	O, H, CH_3, CH_3, O	106—107	—	62	106, 108

Таблица 5

Нитроалкил(арил)алканы. Алкил(арил)гидроксиламиноалканы

$$O_2N{-}\underset{R'}{C}{=}\underset{R''}{C}{-}R \;\begin{cases}\xrightarrow{R'''Mg\ Гал} O_2N{-}\underset{R'}{CH}{-}\overset{R'''}{\underset{R''}{C}}{-}R \\ \xrightarrow[(R'-H)]{2R'''Mg\ Гал} HON{=}\overset{R'''}{\underset{R'}{C}}{-}\overset{R'''}{\underset{R''}{C}}{-}R\end{cases}$$

№ п.п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
		нитроалкен	галогенометаллорганическое соединение			
1	$O_2N{-}CH_2(CH_2)_2CH_3$	$O_2N{-}CH{=}CH_2$	C_2H_5MgBr	150—152	20	58
	$CH_3(CH_2)_2\underset{\parallel\ NOH}{C}CH_2CH_3$	$O_2N{-}CH{=}CH_2$	C_2H_5MgBr	98—100/30	—	—
2	$O_2N{-}CH_2(CH_2)_4CH_3$	$O_2N{-}CH{=}CH_2$	$CH_3(CH_2)_2CH_2MgBr$	84/21	65	57, 58
3	$O_2N{-}CH_2\overset{CH_3}{C}HC_6H_5$	$O_2N{-}CH{=}CHCH_3$	C_6H_5MgBr	122/16	—	59
4	$O_2N{-}\underset{CH_3}{CH}(CH_2)_2CH_3$	$O_2N{-}\underset{CH_3}{C}{=}CH_2$	C_2H_5MgBr	148—150	—	59
5	$O_2N{-}\underset{CH_3}{CH}{-}\underset{C_6H_5}{CH}(CH_2)_3CH_3$	$O_2N{-}\underset{CH_3}{C}{=}CHC_6H_5$	$CH_3(CH_2)_2CH_2MgBr$	62—90/0,02	66	59

6	$O_2N-CH_2C(CH_3)_2$ CH_3CH_2	$O_2N-CH=C(CH_3)_2$	CH_3CH_2MgBr CH_3CH_2MgI CH_3CH_2ZnI	168—170 78—80/30 —	60 57,5 19,4	59
7	$CH_3CH_2C-C(CH_3)_2$ $HON\quad CH_2CH_3$	$O_2N-CH=C(CH_3)_2$	CH_3CH_2MgBr	100/25	18,8	58
8	$(CH_3)_2C-C(CH_3)_2$ $O_2N-CH_2\quad CH_2CH_3$	$O_2N-CH=C(CH_3)_2$	$(CH_3)_2CMgCl$ CH_3CH_2	102—105/11	37,6	59
9	$(CH_3)_2C-CH_2CH=CH_2$ O_2N-CH_2	$O_2N-CH=C(CH_3)_2$	$CH_2=CHCH_2MgBr$	77/20	23,2	59
10	$O_2N-CH-CHCH_2CH_3$ $CH_3\quad CH_3$	$O_2N-C=CHCH_3$ CH_3	CH_3CH_2MgBr	70—73/20	42,5	59, 58
11	$O_2N-CH-CHC_6H_5$ $CH_3\quad CH_3$	$O_2N-C=CHCH_3$ CH_3	C_6H_5MgBr	118—120/13	64,2	59
12	$O_2N-CH-CH(CH_2)_{11}CH_3$ $CH_3\quad CH_3$	$O_2N-C=CHCH_3$ CH_3	$CH_3(CH_2)_{10}MgBr$	111—115/0,06	—	59
13	$O_2N-CH_2CHC_3F_7$ CH_3	$O_2N-CH=CHC_3F_7$	CH_3MgBr	53/15	38	64
14	$O_2N-CH_2CHC_3F_7$ CH_3CH_2	$O_2N-CH=CHC_3F_7$	CH_3CH_2MgBr	56/18	53	64
15	$O_2N-CH_2CHCH_2CH_2C_3F_7$ C_3F_7	$O_2N-CH=CHC_3F_7$	$C_3F_7CH_2CH_2MgBr$	80/3	23	64
16	$HOON=CCH(C_6H_5)_2$ C_6H_5	$O_2N-C=CHC_6H_5$ C_6H_5	C_6H_5MgBr	т. пл. 91	90	57

Таблица 6

α, γ-Динитрокетоны

$$O_2N-CH=CHR+R'COCH_2-NO_2 \rightarrow O_2N-CH_2\underset{R}{\underset{|}{C}}H\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}HCOR'$$

№ п.п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Температура плавления, °С	Выход, вес. %	Литература
		нитроалкен	нитрокетон			
1	$O_2N-CH_2\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}H\overset{NO_2}{\overset{|}{C}}HCOC_6H_5$	$O_2N-CH=CHC_6H_5$	$C_6H_5COCH_2-NO_2$	106—112	85	13, 14
2	$O_2N-CH_2\underset{C_6H_4OCH_3}{\underset{|}{C}}H\overset{NO_2}{\overset{|}{C}}HCOC_6H_5$ (п-метоксифенил)	$O_2N-CH=CH-C_6H_4-OCH_3$ (п-метоксифенил)	$C_6H_5COCH_2-NO_2$	106—109	85	13, 14

3	$O_2N—CH_2CHCH(NO_2)COC_6H_5$, with $C_6H_4NO_2$ (p-nitrophenyl ring) on CH	$O_2N—CH{=}CH—C_6H_4—NO_2$ (p-nitrophenyl ring)	$C_6H_5COCH_2—NO_2$	155—156	85	13, 14
4	$O_2N—CH_2CHCH(NO_2)COC_6H_5$, with furyl ring (O) on CH	$O_2N—CH{=}CH$—furyl ring (O)	$C_6H_5COCH_2—NO_2$	71—75	54	13, 14
5	$O_2N—CH_2CHCH(NO_2)COC_6H_5$, with thienyl ring (S) on CH	$O_2N—CH{=}CH$—thienyl ring (S)	$C_6H_5COCH_2—NO_2$	113—115	62	13, 14
6	$O_2N—CH_2CH(C_6H_5)CH(NO_2)CO—C_6H_4—OCH_3$ (p-phenylene ring)	$O_2N—CH{=}CHC_6H_5$	$H_3CO—C_6H_4—COCH_2—NO_2$ (p-phenylene ring)	106—112	78	13, 14

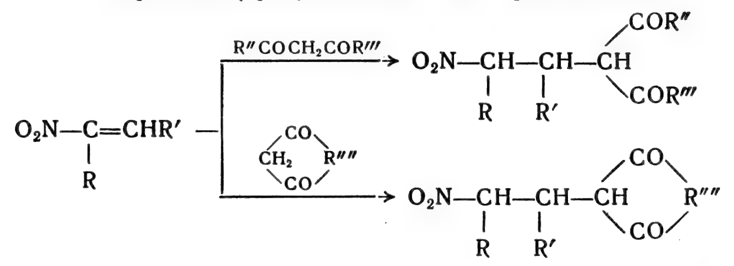
Продолжение

№ п.п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
		нитроалкен	нитрокетон			
7	$O_2N{-}CH_2CH(C_6H_4NO_2)CH(NO_2)CO{-}C_6H_4{-}OCH_3$	$O_2N{-}CH{=}CH{-}C_6H_4{-}NO_2$	$H_3CO{-}C_6H_4{-}COCH_2{-}NO_2$	148—148,5	90	13, 14
8	$O_2N{-}CH_2CH(C_6H_4OCH_3)CH(NO_2)CO{-}C_6H_4{-}OCH_3$	$O_2N{-}CH{=}CH{-}C_6H_4{-}OCH_3$	$H_3CO{-}C_6H_4{-}COCH_2{-}NO_2$	125,5—128,5	—	13, 14
9	$O_2N{-}CH_2CH(C_6H_5)CH(NO_2)CO{-}C_6H_3{<}(O)_2{>}CH_2$	$O_2N{-}CH{=}CHC_6H_5$	$H_2C{<}(O)_2{>}C_6H_3{-}COCH_2{-}NO_2$	114—117	68	13, 14

10	$O_2N-CH_2CH(C_6H_4NO_2)CH(NO_2)CO-C_6H_3(O_2CH_2)$	$O_2N-CH=CH-C_6H_4NO_2$	$H_2C(O_2)C_6H_3-COCH_2-NO_2$	155—155,5	88	13, 14
11	$O_2N-CH_2CH(C_6H_5)CH(NO_2)COCO-C_6H_4-CH_3$	$O_2N-CH=CHC_6H_5$	$H_3C-C_6H_4-COCH_2-NO_2$	94—96	50	13, 14
12	$O_2N-CH_2CH(C_6H_4NO_2)CH(NO_2)CO-C_6H_4-CH_3$	$O_2N-CH=CH-C_6H_4NO_2$	$H_3C-C_6H_4-COCH_2-NO_2$	143—144	82	13, 14

Таблица 7

Нитроалкил (арил) дикетоны и их производные



№ п. п.	Полученное вещество	Исходные вещества: нитроалкен	Исходные вещества: дикарбонильное производное	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
1	$O_2N—CH_2CH(C_2H_5)CH(COCH_3)_2$	$O_2N—CH{=}CHC_2H_5$	$CH_2(COCH_3)_2$	—	114—120/2	—	19
2	$O_2N—CH(C_2H_5)CH_2CH(COCH_3)_2$	$O_2N—C(C_2H_5){=}CH_2$	$CH_2(COCH_3)_2$	—	108/5	—	19
3	$O_2N—CH(C_6H_5)CH_2CH(COCH_3)_2$	$O_2N—CH{=}CHC_6H_5$	$CH_2(COCH_3)_2$	114	—	77,7	20
4	$H_3C—C_6H_4—CH(CH_2—NO_2)CH(COCH_3)_2$	$O_2N—CH{=}CH—C_6H_4—CH_3$	$CH_2(COCH_3)_2$	104	—	49	80
5	$C_6H_5CH(NO_2)—CH(C_6H_5)CH(COCH_3)_2$	$O_2N—C(C_6H_5){=}CHC_6H_5$	$CH_2(COCH_3)_2$	155	—	11	21

6	$O_2N—CH_2CH(C_6H_5)CH(COC_6H_5)(COCH_3)$	$O_2N—CH{=}CHC_6H_5$	$CH_3COCH_2COC_6H_5$	131	—	86	20
7	$C_6H_5CH(NO_2)—CH(C_6H_5)CH(COC_6H_5)(COCH_3)$	$O_2N—C(C_6H_5){=}CHC_6H_5$	$CH_3COCH_2COC_6H_5$	164	—	21	21
8	$(O_2N—CH_2CH_2)_2$ on C-2 of the H-marked six-membered ring, C=O on both sides	$O_2N—CH{=}CH_2$	H-marked six-membered ring with two C=O	146—148	—	31,5	25
9	$O_2N—CH_2CH{=}CCH_2—NO_2$, the middle C joined to C-2 of an H-marked six-membered ring with two C=O and $C(CH_3)_2$	$O_2N—CH{=}CH—CH{=}CH—NO_2$	H-marked six-membered ring with two C=O and $C(CH_3)_2$	103,5	—	60	102
10	$(O_2N—CH_2CH_2)_2$ on C-2 of an H-marked six-membered ring with two C=O and $C(CH_3)_2$	$O_2N—CH{=}CH_2$	H-marked six-membered ring with two C=O and $C(CH_3)_2$	104,5	—	52	22, 23
11	$O_2N—CH_2—CH(CH_3)—$ on C-2 of an H-marked six-membered ring with two C=O and $C(CH_3)_2$	$O_2N—CH{=}CHCH_3$	H-marked six-membered ring with two C=O and $C(CH_3)_2$	136	—	85	85

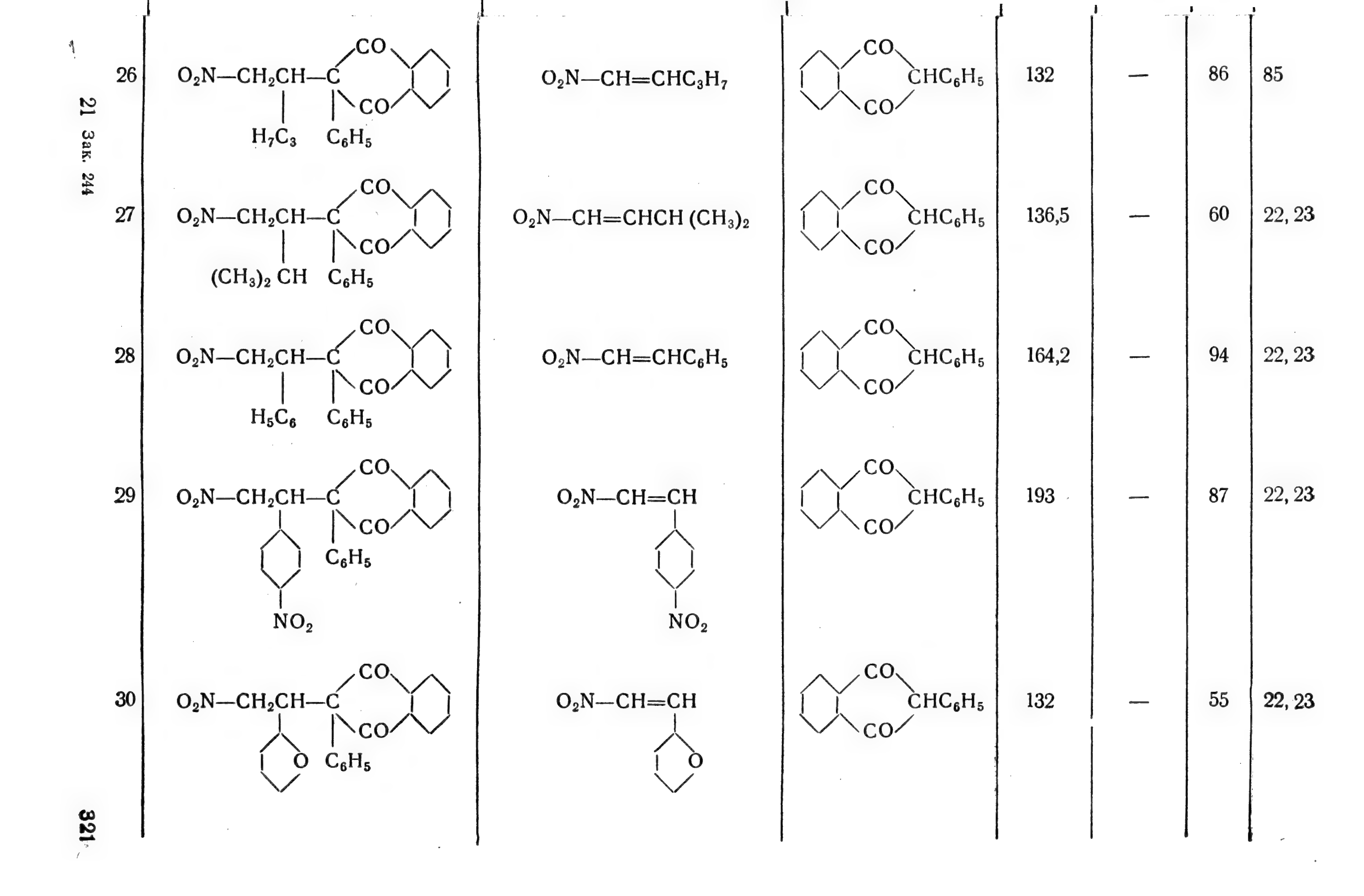
Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Исходные вещества: нитроалкен	Исходные вещества: дикарбонильное производное	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
12	$O_2N-CH_2CH(C_2H_5)-$ [cyclohexane-1,3-dione ring: O, O, H, CH_3, CH_3]	$O_2N-CH=CHC_2H_5$	[cyclohexane-1,3-dione ring: O, O, H, CH_3, CH_3]	133	—	80	85
13	$O_2N-CH_2CH(C_3H_7)-$ [cyclohexane-1,3-dione ring: O, O, H, CH_3, CH_3]	$O_2N-CH=CHC_3H_7$	[cyclohexane-1,3-dione ring: O, O, H, CH_3, CH_3]	120	—	59	85
14	$O_2N-CH_2CH(C_6H_5)-$ [cyclohexane-1,3-dione ring: O, O, H, CH_3, CH_3]	$O_2N-CH=CHC_6H_5$	[cyclohexane-1,3-dione ring: O, O, H, CH_3, CH_3]	137,2	—	65	22, 23
15	O_2N-CH_2CH- [cyclohexane-1,3-dione ring: O, O, H, CH_3, CH_3]; CH bears benzene ring with H_3CO and OH	$O_2N-CH=CH-$ [benzene ring with OCH_3 and OH]	[cyclohexane-1,3-dione ring: O, O, H, CH_3, CH_3]	174	—	47	22, 23
16	$(O_2N-CH_2CH_2)_2C$ ⟨CO, CO⟩ [benzene ring]	$O_2N-CH=CH_2$	[benzene ring] ⟨CO, CO⟩ CH_2	111	—	35	22, 23

17	$[O_2N-CH_2CH(CH_3)]_2C(CO)_2C_6H_4$	$O_2N-CH=CHCH_3$	$C_6H_4(CO)_2CH_2$	173	—	30	85
18	$[O_2N-CH_2CH(C_6H_5)]_2C(CO)_2C_6H_4$	$O_2N-CH=CHC_6H_5$	$C_6H_4(CO)_2CH_2$	188,5	—	85	22, 23
19	$[O_2N-CH_2CH(C_4H_3O)]_2C(CO)_2C_6H_4$	$O_2N-CH=CH(C_4H_3O)$	$C_6H_4(CO)_2CH_2$	156,4	—	56	22, 23
20	$[O_2N-CH_2CH(C_4H_3S)]_2C(CO)_2C_6H_4$	$O_2N-CH=CH(C_4H_3S)$	$C_6H_4(CO)_2CH_2$	212—213	—	81	22, 23

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Исходные вещества: нитроалкен	Исходные вещества: дикарбонильное производное	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
21	$O_2N{-}CH_2CH(CH_3){-}C(CH_3)(CO)_2C_6H_4$	$O_2N{-}CH{=}CHCH_3$	$C_6H_4(CO)_2CHCH_3$	94	—	78	85
22	$O_2N{-}CH_2CH(C_6H_5){-}C(CH_3)(CO)_2C_6H_4$	$O_2N{-}CH{=}CHC_6H_5$	$C_6H_4(CO)_2CHCH_3$	87	—	83	85
23	$O_2N{-}CH_2CH(C_4H_3O){-}C(CH_3)(CO)_2C_6H_4$	$O_2N{-}CH{=}CH{-}C_4H_3O$	$C_6H_4(CO)_2CHCH_3$	84	—	81	85
24	$O_2N{-}CH_2CH(CH_3){-}C(C_6H_5)(CO)_2C_6H_4$	$O_2N{-}CH{=}CHCH_3$	$C_6H_4(CO)_2CHC_6H_5$	128	—	89	85
25	$O_2N{-}CH_2CH(C_2H_5){-}C(C_6H_5)(CO)_2C_6H_4$	$O_2N{-}CH{=}CHC_2H_5$	$C_6H_4(CO)_2CHC_6H_5$	154	—	87	85



26	$O_2N—CH_2CH(C_3H_7)—C(C_6H_5)(CO)_2C_6H_4$	$O_2N—CH{=}CHC_3H_7$	$C_6H_4(CO)_2CHC_6H_5$	132	—	86	85
27	$O_2N—CH_2CH[CH(CH_3)_2]—C(C_6H_5)(CO)_2C_6H_4$	$O_2N—CH{=}CHCH(CH_3)_2$	$C_6H_4(CO)_2CHC_6H_5$	136,5	—	60	22, 23
28	$O_2N—CH_2CH(C_6H_5)—C(C_6H_5)(CO)_2C_6H_4$	$O_2N—CH{=}CHC_6H_5$	$C_6H_4(CO)_2CHC_6H_5$	164,2	—	94	22, 23
29	$O_2N—CH_2CH(C_6H_4NO_2)—C(C_6H_5)(CO)_2C_6H_4$	$O_2N—CH{=}CH—C_6H_4—NO_2$	$C_6H_4(CO)_2CHC_6H_5$	193	—	87	22, 23
30	$O_2N—CH_2CH(C_4H_3O)—C(C_6H_5)(CO)_2C_6H_4$	$O_2N—CH{=}CH—C_4H_3O$	$C_6H_4(CO)_2CHC_6H_5$	132	—	55	22, 23

21 Зак. 244

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Исходные вещества: нитроалкен	Исходные вещества: дикарбонильное производное	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
31	$O_2N-CH_2-\underset{H_3C}{CH}-HC\begin{matrix}CO\\ OC\end{matrix}$, O, C_6H_4	$O_2N-CH=CHCH_3$	C_6H_4, CO, CH_2, CO, O	163	—	52	85
32	$O_2N-CH_2-\underset{H_5C_2}{CH}-HC\begin{matrix}CO\\ OC\end{matrix}$, O, C_6H_4	$O_2N-CH=CHC_2H_5$	C_6H_4, CO, CH_2, CO, O	143—145	—	47	85
33	$O_2N-CH_2-\underset{H_7C_3}{CH}-HC\begin{matrix}CO\\ OC\end{matrix}$, O, C_6H_4	$O_2N-CH=CHC_3H_7$	C_6H_4, CO, CH_2, CO, O	136	—	45	85
34	$O_2N-CH_2-\underset{H_5C_6}{CH}-HC\begin{matrix}CO\\ OC\end{matrix}$, O, C_6H_4	$O_2N-CH=CHC_6H_5$	C_6H_4, CO, CH_2, CO, O	152	—	50	22, 23

Таблица 8

Нитронитрилы и их производные

$$O_2N{-}\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}}{=}\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{C}}{-}R + R'''{-}CH_2{-}CN \longrightarrow O_2N{-}\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}{-}\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{C}}}}{-}\underset{\displaystyle R'''}{\underset{|}{CH}}{-}CN$$

№ п. п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
		нитроалкен	нитрил				
1	$O_2N{-}CH_2C(CH_3)_2CH(C_6H_5)CN$	$O_2N{-}CH{=}C(CH_3)_2$	$C_6H_5CH_2{-}CN$	59	—	60	18
2	$O_2N{-}CH_2C(CH_3)_2CH(C_6H_4Br\text{-}n)CN$	$O_2N{-}CH{=}C(CH_3)_2$	$n\text{-}BrC_6H_4CH_2{-}CN$	72—74	—	48	18
3	$O_2N{-}CH_2C(CH_3)_2CH(C_{10}H_7\text{-}\alpha)CN$	$O_2N{-}CH{=}C(CH_3)_2$	$\alpha\text{-}C_{10}H_7CH_2{-}CN$	116	—	70	18

Продолжение

№ п.п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
		нитроалкен	нитрил				
4	$O_2N-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH(C_6H_5)-CN$	$O_2N-C(CH_3)=CHCH_3$	$C_6H_5CH_2-CN$	—	129—134/0,2	45	18
5	$C_2H_5OOCCH(NO_2)-CH(C_6H_5)-CH(C_6H_5)-CN$	$C_2H_5OOCC(NO_2)=CHC_6H_5$	$C_6H_5CH_2-CN$	118	—	83	12
6	$O_2N-CH=C(C_6H_5)-C(C_6H_5)=CHCH(CN)_2$	$O_2N-CH=C(C_6H_5)-C(C_6H_5)=CH-NO_2$	$NC-CH_2-CN$	237	—	87	102
7	$O_2N-CH(C_6H_5)-CH=C(CH(C_6H_5)-NO_2)-CH(CN)_2$	$O_2N-C(C_6H_5)=CH-CH=C(C_6H_5)-NO_2$	$NC-CH_2-CN$	163	—	—	102

Таблица 9

Эфиры нитродикарбоновых кислот

$$O_2N{-}\underset{R'}{C}{=}\underset{R''}{C}{-}R + CH_2(COOC_2H_5)_2 \longrightarrow O_2N{-}\underset{R'}{CH}{-}\overset{R}{\underset{R''}{C}}{-}CH(COOC_2H_5)_2$$

№ п. п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Выход, вес. %	Литература
		нитроалкен	малоновый эфир и его гомологи				
1	$O_2N{-}CH_2\underset{H_3C}{CH}{-}\underset{C_2H_5}{C}(COOC_2H_5)_2$	$O_2N{-}CH{=}CHCH_3$	$\underset{C_2H_5}{CH}(COOC_2H_5)_2$	—	156—158/4	59	90
2	$O_2N{-}CH_2\underset{H_5C_2}{CH}CH(COOC_2H_5)_2$	$O_2N{-}CH{=}CHC_2H_5$	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	—	142/4	75	89, 90
3	$O_2N{-}CH_2\underset{H_5C_2}{CH}{-}\underset{C_2H_5}{C}(COOC_2H_5)_2$	$O_2N{-}CH{=}CHC_2H_5$	$\underset{C_2H_5}{CH}(COOC_2H_5)_2$	—	135/1	—	90
4	$O_2N{-}CH_2C(CH_3)_2CH(COOC_2H_5)_2$	$O_2N{-}CH{=}C(CH_3)_2$	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	—	105/1 140/5	72 73	56 89, 90
5	$O_2N{-}\underset{C_2H_5}{CH}CH_2CH(COOC_2H_5)_2$	$O_2N{-}\underset{C_2H_5}{C}{=}CH_2$	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	—	—	85	56
6	$O_2N{-}CH_2\underset{C_3H_7}{CH}CH(COOC_2H_5)_2$	$O_2N{-}CH{=}CHC_3H_7$	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	—	127/2—3 136/3 124/0,44	95 70 40	56 89, 90 32
7	$O_2N{-}CH_2\underset{C_3F_7}{CH}CH(COOC_2H_5)_2$	$O_2N{-}CH{=}CHC_3F_7$	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	—	144—145/8—9	50	64

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
		нитроалкен	малоновый эфир и его гомологи				
8	$O_2N-CH_2CHCH(COOC_2H_5)_2$ | $CH(CH_3)_2$	$O_2N-CH=CHCH(CH_3)_2$	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	—	128/0,7 136/3	46 78	32 90
9	$O_2N-CH_2CH-C(COOC_2H_5)_2$ | | $(CH_3)_2CH$ C_2H_5	$O_2N-CH=CHCH(CH_3)_2$	$CH(COOC_2H_5)_2$ | C_2H_5	—	158—160/3	58	90
10	$O_2N-CH-CH-C(COOC_2H_5)_2$ | | | CH_3 C_2H_5 C_2H_5	$O_2N-C=CHC_2H_5$ | CH_3	$CH(COOC_2H_5)_2$ | C_2H_5	—	142/5	31	90
11	$(CH_3)_2CCH(COOC_2H_5)_2$ | CH_3CH-NO_2	$O_2N-C=C(CH_3)_2$ | CH_3	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	—	121/1	35	90
12	$(CH_3)_2CHCHCH(COOC_2H_5)_2$ | CH_3CH-NO_2	$O_2N-C=CHCH(CH_3)_2$ | CH_3	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	—	145/5	64	90
13	$(CH_3)_2CHCH_2CHCH(COOC_2H_5)_2$ | CH_2-NO_2	$O_2N-CH=CHCH_2CH(CH_3)_2$	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	—	120— 122,5/0,2	40	32
14	$C_3H_7CHCH(COOC_2H_5)_2$ | CH_3CH-NO_2	$O_2N-C=CHC_3H_7$ | CH_3	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	—	160/9	45	90
15	$C_2H_5CHCH(COOC_2H_5)_2$ | $C_2H_5CH-NO_2$	$O_2N-C=CHC_2H_5$ | C_2H_5	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	—	130/1—2	—	56
16	$O_2N-CH_2CHCH(COOC_2H_5)_2$ | C_6H_5	$O_2N-CH=CHC_6H_5$	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	64	—	90	20, 32 34

17	$O_2N-CH_2CHCH(COOC_2H_5)_2$ $N(CH_3)_2$	$O_2N-CH=CH$ $N(CH_3)_2$	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	122,5	—	89	32
18	$O_2N-CH_2CHCH(COOC_2H_5)_2$ OCH_3 OH	$O_2N-CH=CH$ OCH_3 OH	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	119—120	—	93	32
19	$O_2N-CH_2CHCH(COOC_2H_5)_2$ OCH_3	$O_2N-CH=CH$ OCH_3	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	99	—	96,5	32
20	$O_2N-CH_2CHCH(COOC_2H_5)_2$ NO_2	$O_2N-CH=CH$ NO_2	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	91	—	90	32
21	$O_2N-CH_2CHCH(COOC_2H_5)_2$ CH_3	$O_2N-CH=CH$ CH_3	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	70	—	42,5	32

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
		нитроалкен	малоновый эфир и его гомологи				
22	$O_2N-CH(CH_3)-CH(C_6H_5)-CH(COOC_2H_5)_2$	$O_2N-C(CH_3)=CHC_6H_5$	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	40—43	—	79	54
23	$O_2N-CH(COOC_2H_5)-CH(C_6H_5)-CH(COOC_2H_5)_2$	$O_2N-C(COOC_2H_5)=CHC_6H_5$	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	111	—	82	12
24	$O_2N-CH(C_6H_5)-CH(C_6H_5)-CH(COOC_2H_5)_2$	$O_2N-C(C_6H_5)=CHC_6H_5$	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	132 α-изомер 73 β-изомер	— —	47 17	54, 21
25	$O_2N-CH_2CH(C_4H_3O)CH(COOC_2H_5)_2$ (фурановое кольцо)	$O_2N-CH=CH(C_4H_3O)$ (фурановое кольцо)	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	54	—	87,5	32
26	$O_2N-CH_2CH(C_4H_3S)CH(COOC_2H_5)_2$ (тиофеновое кольцо)	$O_2N-CH=CH(C_4H_3S)$ (тиофеновое кольцо)	$CH_2(COOC_2H_5)_2$	35,5	—	81,5	32

Таблица 10

Эфиры динитрокарбоновых кислот

$$O_2N-\underset{R}{\underset{|}{C}}=CHR'+O_2N-CH_2COOR'' \longrightarrow O_2N-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-\underset{R'}{\underset{|}{CH}}-\underset{COOR''}{\underset{|}{CH}}-NO_2$$

№ п. п.	Полученное вещество	Исходные вещества: нитроалкен	Исходные вещества: нитроэфир или малоновый эфир	Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
1	$O_2N-CH_2\underset{H_5C_6}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{NO_2}{\underset{\vert}{CH}}COOC_2H_5$	$O_2N-CH=CHC_6H_5$	$O_2N-CH_2COOC_2H_5$	98	97	16
2	$O_2N-\underset{H_5C_2OOC}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{C_6H_5}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{NO_2}{\underset{\vert}{CH}}COOC_2H_5$	$O_2N-\underset{H_5C_2OOC}{\underset{\vert}{C}}=CHC_6H_5$	$O_2N-CH_2COOC_2H_5$	126	74	12
3	$O_2N-\underset{H_3COOC}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{NO_2}{\underset{\vert}{CH}}COOCH_3$	$O_2N-\underset{H_3COOC}{\underset{\vert}{C}}=CHCH_3$	$O_2N-CH_2COOCH_3$	т. кип. 145—148/3	76	78
4	$O_2N-\underset{H_5C_2OOC}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{C_6H_4Cl}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{NO_2}{\underset{\vert}{CH}}COOC_2H_5$	$O_2N-\underset{H_5C_2OOC}{\underset{\vert}{C}}=\underset{C_6H_4Cl}{\underset{\vert}{CH}}$	$O_2N-CH_2COOC_2H_5$	125	82	12

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Исходные вещества: нитроалкен	Исходные вещества: нитроэфир или малоновый эфир	Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
5	$O_2N—CH—CH—CHCOOC_2H_5$ H_5C_2OOC NO_2 NO_2	$O_2N—C{=}CH$ H_5C_2OOC NO_2	$O_2N—CH_2COOC_2H_5$	108	38	12
6	$O_2N—CH_2CH—CHCOOC_2H_5$ O NO_2	$O_2N—CH{=}CH$ O	$O_2N—CH_2COOC_2H_5$	104	25	17
7	$O_2N—CH—CH{=}C—CH(COOCH_3)_2$ H_5C_6 $C_6H_5CH—NO_2$	$O_2N—C{=}CH—CH{=}C—NO_2$ H_5C_6 C_6H_5	$CH_2(COOCH_3)_2$	149	—	102
8	CH_3 $O_2N—CH—CH{=}C—C(COOCH_3)_2$ H_5C_6 $C_6H_5CH—NO_2$	$O_2N—C{=}CH—CH{=}C—NO_2$ H_5C_6 C_6H_5	$CH_3CH(COOCH_3)_2$	151	38	102

П р и м е ч а н и е. Вещества 1—3 выделены в виде диэтиламмониевых солей.

Таблица 11

Эфиры γ,γ-нитронитрилкарбоновых кислот

$$O_2N-\underset{R'}{C}=\underset{R''}{C}-R + NCCH_2COOC_2H_5 \longrightarrow O_2N-\underset{R'}{CH}-\overset{R}{\underset{R''}{C}}-\underset{COOC_2H_5}{CH}-CN$$

№ п. п.	Полученное вещество	Исходные вещества: нитроалкен	Исходные вещества: циануксусный эфир и его гомологи	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Выход, вес. %	Литература
1	$O_2N-CH_2CH(C_2H_5)-C(C_2H_5)(CN)COOC_2H_5$	$O_2N-CH=CHC_2H_5$	$NCCH(C_2H_5)COOC_2H_5$	—	129—132/1	—	43
2	$O_2N-CH_2C(CH_3)_2-CH(CN)COOC_2H_5$	$O_2N-CH=C(CH_3)_2$	$NCCH_2COOC_2H_5$	—	110—111/1	—	43
3	$O_2N-CH(C_2H_5)CH_2CH(CN)COOC_2H_5$	$O_2N-C(C_2H_5)=CH_2$	$NCCH_2COOC_2H_5$	—	135/1	—	43
4	$[O_2N-CH(COOC_2H_5)-CH(C_6H_4Cl)CH(CN)COOC_2H_5]^{\ominus}\ \overset{\oplus}{N}H(C_2H_5)_2$	$O_2N-C(COOC_2H_5)=CH-C_6H_4Cl$	$NCCH_2COOC_2H_5$	124	—	85	12

Таблица 12

Эфиры γ,γ-нитрокетокарбоновых кислот

$$O_2N{-}\underset{\displaystyle R}{C}{=}CH{-}R' + CH_3COCH_2COOC_2H_5 \longrightarrow O_2N{-}\underset{\displaystyle R}{CH}{-}\underset{\displaystyle R'}{CH}{-}CH\begin{matrix}COOC_2H_5\\ COCH_3\end{matrix}$$

№ п. п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
		нитроалкен	ацетоуксусный эфир и его гомологи			
1	$O_2N{-}CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{CH}CH\begin{matrix}COOC_2H_5\\ COCH_3\end{matrix}$	$O_2N{-}CH{=}CHCH_3$	$CH_2\begin{matrix}COOC_2H_5\\ COCH_3\end{matrix}$	145—148	31	29
2	$O_2N{-}CH{-}CH{-}CH\begin{matrix}COOC_2H_5\\ COCH_3\end{matrix}$ (два CH связаны через $(CH_2)_4$)	$O_2N{-}C{=}CH$ (C и CH связаны через $(CH_2)_4$)	$CH_2\begin{matrix}COOC_2H_5\\ COCH_3\end{matrix}$	85	45	82
3	$O_2N{-}CH{-}CH{-}CH\begin{matrix}COOC_2H_5\\ COC_2H_5\end{matrix}$ (два CH связаны через $(CH_2)_4$)	$O_2N{-}C{=}CH$ (C и CH связаны через $(CH_2)_4$)	$CH_2\begin{matrix}COOC_2H_5\\ COC_2H_5\end{matrix}$	76	51	82
4	$O_2N{-}CH{-}CH{-}CH\begin{matrix}COOC_2H_5\\ COC_2H_5\end{matrix}$ (два CH связаны через $(CH_2)_5$)	$O_2N{-}C{=}CH$ (C и CH связаны через $(CH_2)_5$)	$CH_2\begin{matrix}COOC_2H_5\\ COC_2H_5\end{matrix}$	75	68	82

5	$O_2N{-}CH{-}CH{-}CH(COOC_2H_5)(COCH_3)$, the two CH groups bridged by $(CH_2)_6$	$O_2N{-}C{=}CH$, C and CH bridged by $(CH_2)_6$	$CH_2(COOC_2H_5)(COCH_3)$	77	70	82
6	$O_2N{-}CH_2CH(C_6H_5)CH(COOC_2H_5)(COCH_3)$	$O_2N{-}CH{=}CHC_6H_5$	$CH_2(COOC_2H_5)(COCH_3)$	76	98	20
7	$O_2N{-}CH_2CH(C_6H_4{-}CH_3)CH(COOC_2H_5)(COCH_3)$	$O_2N{-}CH{=}CH{-}C_6H_4{-}CH_3$	$CH_2(COOC_2H_5)(COCH_3)$	75	80	80
8	$O_2N{-}CH_2CH(C_6H_4{-}OCH_3)CH(COOC_2H_5)(COCH_3)$	$O_2N{-}CH{=}CH{-}C_6H_4{-}OCH_3$	$CH_2(COOC_2H_5)(COCH_3)$	68	99	80
9	$O_2N{-}CH_2CH(C_6H_4{-}NO_2)CH(COOC_2H_5)(COCH_3)$	$O_2N{-}CH{=}CH{-}C_6H_4{-}NO_2$	$CH_2(COOC_2H_5)(COCH_3)$	107	64,7	80

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Исходные вещества: нитроалкен	Исходные вещества: ацетоуксусный эфир и его гомологи	Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
10	$O_2N-CH_2CH(C_6H_4N(CH_3)_2)CH(COOC_2H_5)(COCH_3)$	$O_2N-CH=CH-C_6H_4-N(CH_3)_2$	$CH_2(COOC_2H_5)(COCH_3)$	102	57	80
11	$O\leftarrow N(HO)=C(H_3C)-CH(C_6H_5)CH(COOC_2H_5)(COCH_3)$	$O_2N-C(CH_3)=CHC_6H_5$	$NaCH(COOC_2H_5)(COCH_3)$	—	76	81
12	$O\leftarrow N(HO)=C(H_5C_2)-CH(C_6H_5)CH(COOC_2H_5)(COCH_3)$	$O_2N-C(C_2H_5)=CHC_6H_5$	$NaCH(COOC_2H_5)(COCH_3)$	79	78	81
13	$O_2N-CH(COOC_2H_5)CH(C_6H_5)CH(COOC_2H_5)(COCH_3)$	$O_2N-C(COOC_2H_5)=CHC_6H_5$	$CH_2(COOC_2H_5)(COCH_3)$	123	72	12

14	$O_2N-CH(COOC_2H_5)-CH(C_6H_4Cl)-CH(COOC_2H_5)COCH_3$	$O_2N-C(COOC_2H_5)=CH-C_6H_4-Cl$	$CH_2(COOC_2H_5)COCH_3$	118	85	12
15	$O_2N-CH(COOC_2H_5)-CH(C_6H_4NO_2)-CH(COOC_2H_5)COCH_3$	$O_2N-C(COOC_2H_5)=CH-C_6H_4-NO_2$	$CH_2(COOC_2H_5)COCH_3$	104	65	12
16	$O_2N-CH(C_6H_5)-CH(C_6H_5)-CH(COOC_2H_5)COCH_3$	$O_2N-C(C_6H_5)=CHC_6H_5$	$CH_2(COOC_2H_5)COCH_3$	110—113	42	21
17	$(HO)(O\leftarrow)N=C(H_5C_6)-CH(C_6H_5)-CH(COOC_2H_5)COCH_3$	$O_2N-C(C_6H_5)=CHC_6H_5$	$NaCH(COOC_2H_5)COCH_3$	80	83	83

Таблица 13

Гетерилнитроалканы

$$\text{(индол)}-R''' \; (N-R'''') + R'-C(R'')=C(R)-NO_2 \longrightarrow \text{(индол)}-C(R')(R'')-CH(R)-NO_2,\; -R''' \; (N-R'''')$$

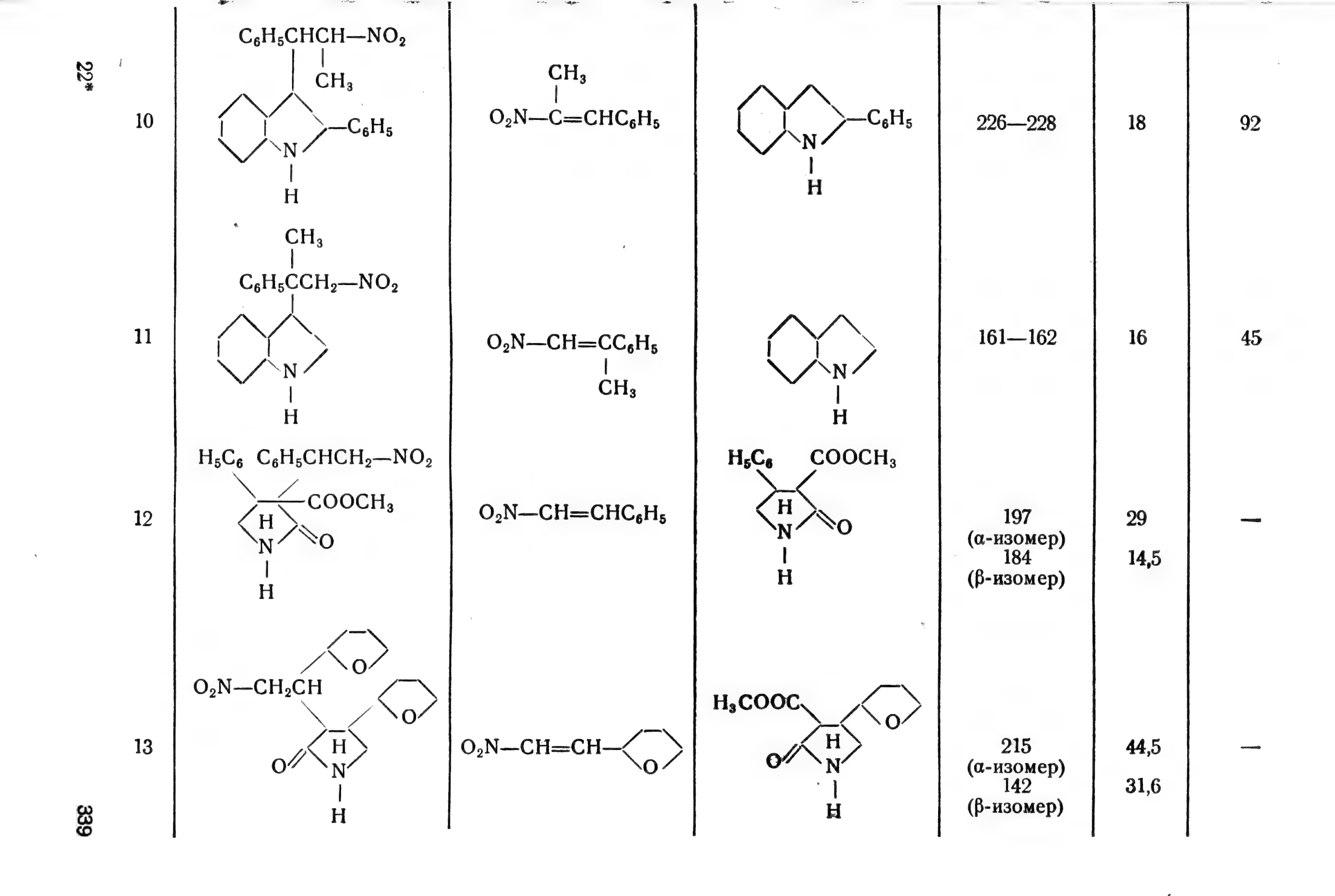
№ п. п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
		нитроалкен	гомологи индола			
1	$CH_2CH_2-NO_2$; $-CH_3$; N; H	$O_2N-CH=CH_2$	$-CH_3$; N; H	89—90	58	92
2	$C_6H_5CHCH_2-NO_2$; $-CH_3$; N; H	$O_2N-CH=CHC_6H_5$	$-CH_3$; N; H	104—105	95	92

22 Зак. 244

3	C_6H_5CHCH—NO_2 (with CH_3 on CH); indole ring —CH_3, N—H	O_2N—C=CHC_6H_5 (with CH_3 on C)	indole ring —CH_3, N—H	198—199	69	92
4	C_6H_5CHCH—NO_2 (with C_2H_5 on CH); indole ring —CH_3, N—H	O_2N—C=CHC_6H_5 (with C_2H_5 on C)	indole ring —CH_3, N—H	177,5—179,5	51	92
5	CH_2CH_2—NO_2; indole ring —CH_3, N—CH_3	O_2N—CH=CH_2	indole ring —CH_3, N—CH_3	71—72	9	92
6	$C_6H_5CHCH_2$—NO_2; indole ring —CH_3, N—CH_3	O_2N—CH=CHC_6H_5	indole ring —CH_3, N—CH_3	139—140	93	92

Продолжение

№ п.п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Температура плавления, °С	Выход, вес. %	Литература
		нитроалкен	гомологи индола			
7	CH_3 $C_6H_5CHCH—NO_2$ —CH_3 N CH_3	$O_2N—C=CHC_6H_5$ CH_3	—CH_3 N CH_3	177—178	48	92
8	$C_6H_5CHCH_2—NO_2$ N CH_3	$O_2N—CH=CHC_6H_5$	N CH_3	94—95	51	92
9	$C_6H_5CHCH_2—NO_2$ —C_6H_5 N H	$O_2N—CH=CHC_6H_5$	—C_6H_5 N H	144—147	73	92



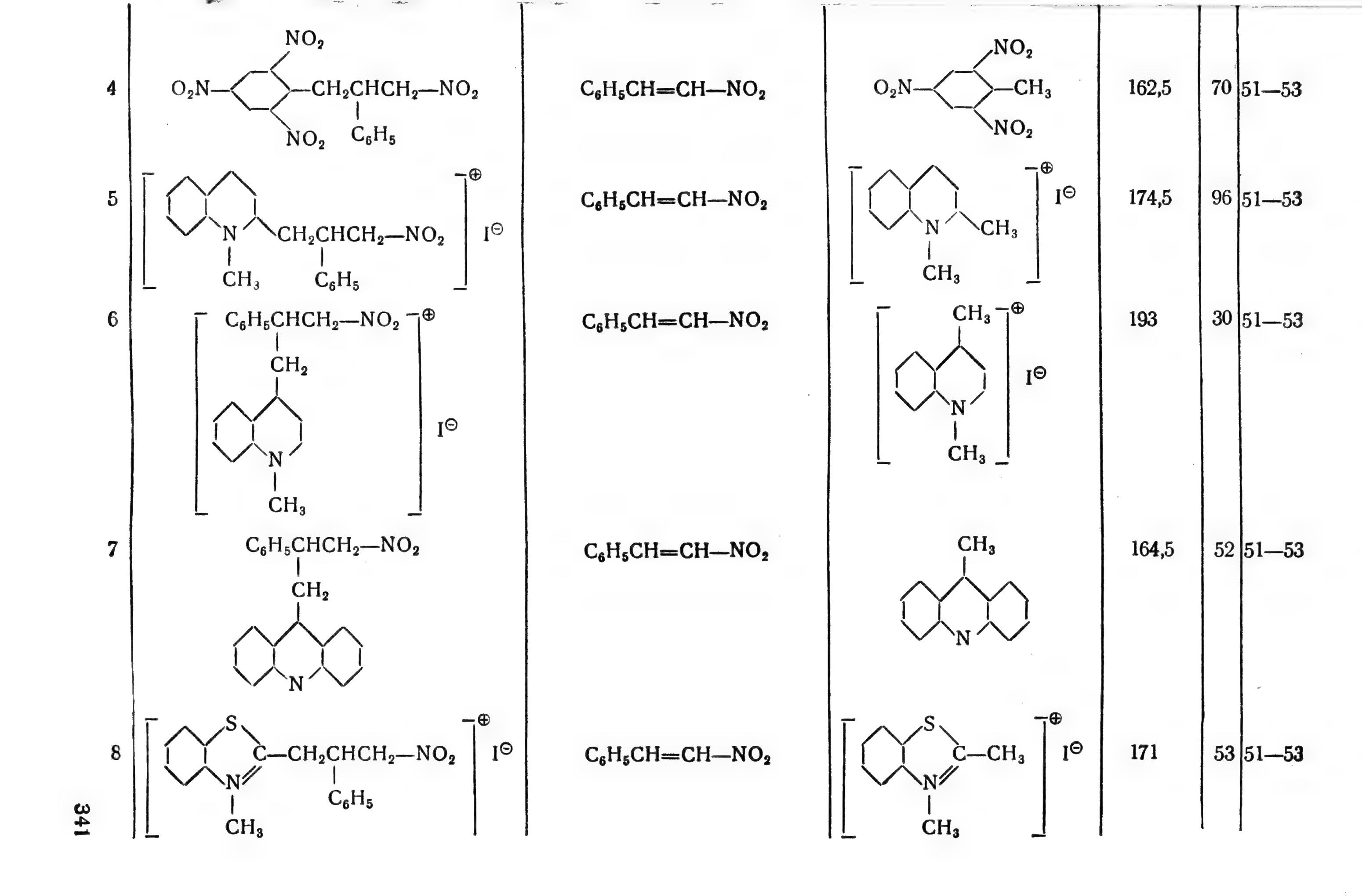
10	$C_6H_5CHCH—NO_2$, CH_3; $—C_6H_5$; N; H	CH_3; $O_2N—C=CHC_6H_5$	$—C_6H_5$; N; H	226—228	18	92
11	CH_3; $C_6H_5CCH_2—NO_2$; N; H	$O_2N—CH=CC_6H_5$; CH_3	N; H	161—162	16	45
12	H_5C_6 $C_6H_5CHCH_2—NO_2$; $COOCH_3$; H; N; O; H	$O_2N—CH=CHC_6H_5$	H_5C_6 $COOCH_3$; H; N; O; H	197 (α-изомер) 184 (β-изомер)	29 14,5	—
13	O; $O_2N—CH_2CH$; O; H; O; N; H	$O_2N—CH=CH—$; O	H_3COOC; O; H; O; N; H	215 (α-изомер) 142 (β-изомер)	44,5 31,6	—

Таблица 14

Арил- и гетерилнитроалканы

$$O_2N\text{—}CH{=}CHR + CH_3R' \longrightarrow O_2N\text{—}CH_2\text{—}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}HCH_2R'$$

№ п.п.	Полученное вещество	Исходные вещества: нитроалкен	Исходные вещества: метильная компонента	Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
1	$\left[\text{N}(CH_3)\text{-хинолиний}\text{—}CH_2CH(CH_2CH(CH_3)_2)CH_2\text{—}NO_2\right]^{\oplus} I^{\ominus}$	$(CH_3)_2\,CHCH_2CH{=}CH\text{—}NO_2$	$\left[\text{N}(CH_3)\text{-хинолиний}\text{—}CH_3\right]^{\oplus} I^{\ominus}$	178	62	51—53
2	$(CH_3)_2\,CHCH_2CHCH_2\text{—}NO_2$, $\mid CH_2 \mid$ акридин	$(CH_3)_2\,CHCH_2CH{=}CH\text{—}NO_2$	CH_3-акридин	195 (α-изомер) 149 (β-изомер)	53	51—53
3	$\left[\text{N}(CH_3)\text{-бензтиазолий}\ (S,\ N{=}C)\text{—}CH_2CH(CH_2CH(CH_3)_2)CH_2\text{—}NO_2\right]^{\oplus} I^{\ominus}$	$(CH_3)_2\,CHCH_2CH{=}CH\text{—}NO_2$	$\left[\text{N}(CH_3)\text{-бензтиазолий}\ (S,\ N{=}C)\text{—}CH_3\right]^{\oplus} I^{\ominus}$	153	60	51—53



4		$C_6H_5CH{=}CH{-}NO_2$		162,5	70	51—53
5		$C_6H_5CH{=}CH{-}NO_2$		174,5	96	51—53
6		$C_6H_5CH{=}CH{-}NO_2$		193	30	51—53
7		$C_6H_5CH{=}CH{-}NO_2$		164,5	52	51—53
8		$C_6H_5CH{=}CH{-}NO_2$		171	53	51—53

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
		нитроалкен	метильная компонента			
9	NO_2; O_2N—; —CH_2CHCH_2—NO_2; NO_2; O	CH=CH—NO_2; O	NO_2; O_2N—; —CH_3; NO_2	139,5	63	51—53
10	[N; CH_3; CH_2CHCH_2—NO_2; O]$^{\oplus}$ $I^{\ominus}$	CH=CH—NO_2; O	[—CH_3; N; CH_3]$^{\oplus}$ $I^{\ominus}$	164	84	51—53
11	O; —$CHCH_2$—NO_2; CH_2; N	CH=CH—NO_2; O	CH_3; N	167,8	70	51—53
12	[S; C—$CH_2CHCH_2NO_2$; N; CH_3; O]$^{\oplus}$ $I^{\ominus}$	CH=CH—NO_2; O	[S; C—CH_3; N; CH_3]$^{\oplus}$ $I^{\ominus}$	163,5	86	51—53

Таблица 15

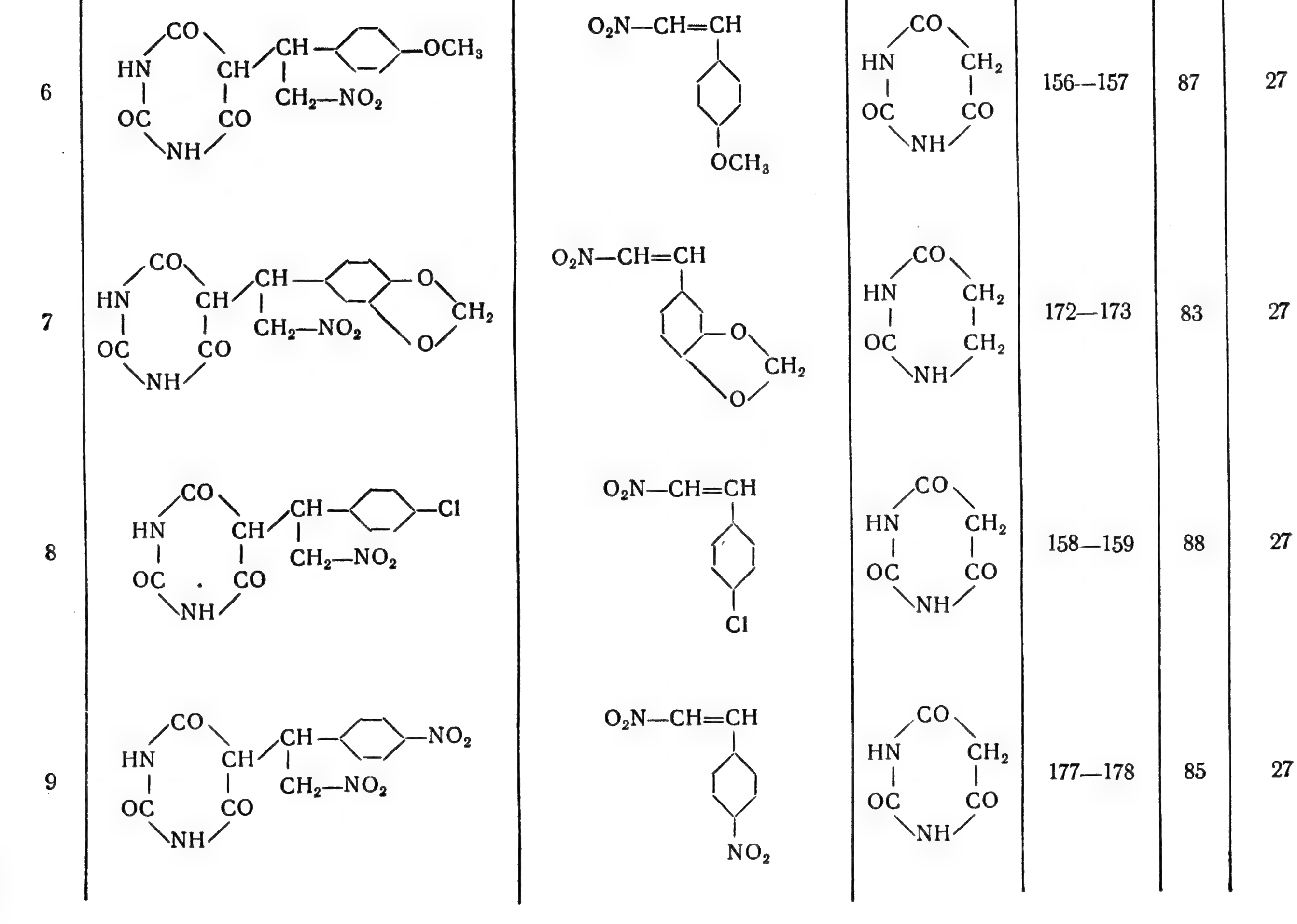
β-Нитроалкил(арил)барбитураты

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ HN & & CH_2 \\ | & & | \\ OC & & CO \\ & NH & \end{array} + R{-}CH{=}CH{-}NO_2 \longrightarrow \begin{array}{ccc} & CO & \\ HN & & CH{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}CH_2{-}NO_2 \\ | & & | \\ OC & & CO \\ & NH & \end{array}$$

№ п. п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
		нитроалкил(арил)алкен	барбитуровая кислота			
1	$\begin{array}{ccc} & CO & \\ HN & & C\,(CH_2CH_2{-}NO_2)_2 \\ \vert & & \vert \\ OC & & CO \\ & NH & \end{array}$	$O_2N{-}CH{=}CH_2$	$\begin{array}{ccc} & CO & \\ HN & & CH_2 \\ \vert & & \vert \\ OC & & CO \\ & NH & \end{array}$	182—183 (с разлож.)	40	33
2	$\begin{array}{ccc} & CO & \\ HN & & CH{-}\underset{\displaystyle CH_2{-}NO_2}{\underset{\vert}{CH}}CH_2CH_2CH_3 \\ \vert & & \vert \\ OC & & CO \\ & NH & \end{array}$	$O_2N{-}CH{=}CHCH_2CH_2CH_3$	$\begin{array}{ccc} & CO & \\ HN & & CH_2 \\ \vert & & \vert \\ OC & & CO \\ & NH & \end{array}$	154	65	33

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Исходные вещества		Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
		нитроалкил(арил)алкен	барбитуровая кислота			
3	CO, HN, CH, OC, CO, NH (кольцо); $CH—CHCH_2CH(CH_3)_2$ / $CH_2—NO_2$	$O_2N—CH{=}CHCH_2CH(CH_3)_2$	CO, HN, CH_2, OC, CO, NH (кольцо)	159—160	30	33
4	CO, HN, CH, OC, CO, NH (кольцо); $CH—CHCH_2—NO_2$ / C_6H_5	$O_2N—CH{=}CHC_6H_5$	CO, HN, CH_2, OC, CO, NH (кольцо)	181—182	91	27
5	CO, HN, CH, OC, CO, NH (кольцо); $CH—CH—C_6H_4—N(CH_3)_2$ / $CH_2—NO_2$	$O_2N—CH{=}CH—C_6H_4—N(CH_3)_2$	CO, HN, CH_2, OC, CO, NH (кольцо)	220	~100	27



6				156—157	87	27
7				172—173	83	27
8				158—159	88	27
9				177—178	85	27

Установлено[62], что свободный цианистый водород не присоединяется к двойной связи нитроалкенов, реакция проходит только в присутствии небольших количеств цианида калия; выход продукта реакции зависит от способности нитроалкена к полимеризации. Так, легко полимеризующийся 1-нитропропен-1 при взаимодействии с цианидом калия образует 2-нитро-4-цианопропан с выходом 10—15%, в то время как 2-нитробутен-2 и 1-нитро-2-метилпропен-1 превращаются в 3-нитро-2-цианобутан и 3-нитро-2-циано-2-метилпропан с выходами соответственно 50 и 75—90%.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Kirk, D. Othmer, Encyklop. chem. Techn., **9**, 451 (1952).
2. C. Bahner, H. Kite, Пат. США 2477162, 1949; C. A., **44**, 1128 (1950).
3. A. Lambert, H. Piggot, J. Chem. Soc., **1947**, 1489.
4. C. Bahner, H. Kite, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3597 (1949).
5. D. O. von Schick, Angew. Chem., **62**, 554 (1950).
6. E. Kohler, G. Barrett, J. Am. Chem. Soc., **46**, 2109 (1924).
7. F. Heim, Ber., **44**, 2016 (1911).
8. D. Worrall, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2298 (1935).
9. С. С. Новиков, К. К. Бабиевский, И. С. Корсакова, ДАН СССР, **125**, 560 (1959).
10. С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, С. А. Шевелев, И. С. Корсакова, К. К. Бабиевский, ДАН СССР, **124**, 589 (1959).
11. K. Klager, J. Org. Chem., **20**, 650 (1955).
12. A. Dornow, H. Mensel, Lieb. Ann., **588**, 40 (1954).
13. В. В. Перекалин, К. Байер, ЖОХ, **30**, 943 (1960).
14. К. Байер, Автореф. канд. дисс., ЛГПИ им. А. И. Герцена, 1958.
15. A. Dornow, C. Wiehler, Lieb. Ann., **578**, 113 (1952).
16. A. Dornow, A. Frese, Lieb. Ann., **578**, 122 (1952).
17. A. Dornow, A. Frese, Lieb. Ann., **581**, 211 (1953).
18. G. Buckley, F. Hunt, A. Lowe, J. Chem. Soc., **1947**, 1504.
19. C. Bahner, Пат. США 2447626, 1948; C. A., **42**, 8819 (1948).
20. В. В. Перекалин, А. С. Сопова, ЖОХ, **24**, 513 (1954).
21. A. Dornow, F. Boberg, Lieb. Ann., **578**, 101 (1952).
22. В. В. Перекалин, К. С. Парфенова, ДАН СССР, **124**, 592 (1959).
23. К. С. Парфенова, Автореф. канд. дисс., ЛГПИ им. А. И. Герцена, 1959.
24. В. В. Перекалин, К. С. Парфенова, ЖОХ, **30**, 388 (1960).
25. H. Stetter, K. Hochne, Ber., **91**, 1344 (1958).
26. C. Bahner, Пат. США 2527293, 1950; C. A., **45**, 9078 (1951).
27. M. Kamlet, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4896 (1955).
28. M. Kamlet, D. Glover, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4556 (1956).
29. C. Grob, K. Camenisch, Helv. chim. acta, **36**, 49 (1953).
30. В. В. Перекалин, А. С. Сопова, ДАН СССР, **95**, 993 (1954).
31. В. В. Перекалин, А. С. Сопова, ЖОХ, **28**, 675 (1958).
32. М. М. Зобачева, В. В. Перекалин, Доклады высшей школы, № 4, 740 (1958).
33. В. Конькова, В. В. Перекалин, ЖПХ, **32**, 1178 (1959).
34. М. М. Зобачева, Уч. зап. ЛГПИ им. Герцена, **160**, 85 (1959).
35. В. В. Перекалин, М. М. Зобачева, ЖОХ, **29**, 2905 (1959).
36. H. Kating, Naturwiss., **41**, 8, 188 (1954).
37. J. Awapara, J. Biol. Chem., **187**, 35 (1950).
38. E. Boberts, J. Biol. Chem., **188**, 789 (1951).
39. K. Okunuki, Proc. Japan Acad., **27**, 658 (1951).
40. H. Jacobson, Пат. США 2496163, 1950; C. A., **44**, 4510 (1950).

41. G. Evans, Пат. США 2578526, 1951; C. A., **46**, 9611 (1952).
42. P. Lucas, Пат. США 2555353, 1951; C. A., **46**, 141 (1952).
43. C. Bahner, Пат. США 2426158, 1947; C. A., **41**, 7410 (1947).
44. W. Noland, Ph. Hartman, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3227 (1954).
45. W. Noland, G. Christensen, G. Sauer, G. Dutton, J. Am. Chem. Soc., **77**, 456 (1955).
46. В. В. Перекалин, О. М. Лернер, ЖОХ, **28**, 1815 (1958).
47. О. М. Лернер, Автореф. канд. дисс., ЛГПИ им. А. И. Герцена, 1958.
48. A. Lambert, A. Lowe, J. Chem. Soc., **1947**, 1517.
49. A. Lambert, H. Piggot, Пат. США 584789, 1947; C. A., **41**, 5143 (1947).
50. H. Fraser, G. Cohn, J. Chem. Soc., **1934**, 604.
51. В. В. Перекалин, А. С. Полянская, ДАН СССР, **112**, 441 (1957).
52. В. В. Перекалин, А. С. Полянская, ЖОХ, **27**, 1933 (1957).
53. А. С. Полянская, Автореф. канд. дисс., ЛГПИ им. А. И. Герцена, 1958.
54. F. Boberg, G. Schutze, Ber., **88**, 74 (1955).
55. H. Plaut, Пат. США 2544103, 1951; C. A., **45**, 7587 (1951).
56. C. Bahner, Пат. США 2431451, 1947; C. A., **42**, 2615 (1948).
57. E. Kohler, J. Stone, J. Am. Chem. Soc., **52**, 761 (1930).
58. G. Buckley, J. Chem. Soc., **1947**, 1494.
59. G. Buckley, E. Ellery, J. Chem. Soc., **1947**, 1497.
60. A. Lambert, J. Rose, B. Weedon, J. Chem. Soc., **1949**, **42**.
61. A. Holleman, Rec. trav. chim., **23**, 283 (1904).
62. G. Buckley, R. Heatth, J. Rose, J. Chem. Soc., **1947**, 1500.
63. А. Н. Пудовик, ДАН СССР, **125**, 826 (1959).
64. E. T. McBee, D. J. Cook, O. R. Pierke, Пат. США 2997505, 1961; C. A., **56**, 320e (1962).
65. P. Noble, Jr., F. G. Borgardt, W. L. Reed, Chem. Rev., **64** (1), 19 (1964).
66. D. J. Cook, O. R. Pierce, E. T. McBee, J. Am. Chem. Soc., **76**, 83 (1954).
67. G. B. Bachman, M. T. Atwood, J. Am. Chem. Soc., **78**, **484** (1956).
68. C. T. Bahner, H. T. Kite, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3597 (1949).
69. И. С. Иванова, Ю. В. Коннова, С. С. Новиков, Изв. АН СССР. ОХН, № 11, 2078 (1962).
70. J. Hine, L. A. Kaplan, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2915 (1960).
71. M. B. Frankel, Tetrahedron, **19** (1), 213 (1963).
72. H. Feuer, G. Leston, R. Miller, A. T. Nielsen, J. Org. Chem., **28**, 339 (1963).
73. H. Feuer, R. Miller, J. Org. Chem., **26**, 1348 (1961).
74. K. Klager, Monatsch. Chem., **96**, 1 (1965).
75. S. Umezawa, S. Zen, Bull. Chem. Soc. Japan., **33**, 1016 (1960).
76. S. Zen, S. Umezawa, Bull. Chem. Soc. Japan., **36**, 1146 (1963).
77. S. Umezawa, S. Zen, Bull. Chem. Soc. Japan., **36**, 1150 (1963).
78. К. К. Бабиевский, В. М. Беликов, Н. А. Тихонова, Изв. АН СССР. ОХН, № 1, 89 (1965).
79. B. S. Thygarajan, P. V. Gopalakrishnan, Tetrahedron, **21** (12), 3305 (1965).
80. А. С. Сопова, А. А. Тэмп, ЖОХ, **31**, 1532 (1961).
81. F. Boberg, G. R. Shultze, Ber., **90**, 1215 (1957).
82. F. Boberg, A. Kieso, Ann., 626, **71** (1959).
83. F. Boberg, A. Marei, G. R. Schultze, Ann., **655**, 102 (1962).
84. H. S. Schechter, L. Zeldin, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1276 (1951).
85. Е. М. Данилова, В. В. Перекалин, ЖОрХ, **1**, 1708 (1965).
86. А. Д. Гребенюк, А. Ладанова, И. П. Цукерваник, ЖОХ, **33**, 490 (1963).
87. А. Д. Гребенюк, М. Холматов, И. П. Цукерваник, ЖОХ, **32**, 2654 (1962).
88. А. Д. Гребенюк, Н. Зайцева, Т. Логунов, ЖОрХ, I **(4)**, 691 (1965).
89. J. Colonge, J. M. Pouchol, Compt. rend., **249** (15), 1367 (1959).
90. J. Colonge, J. M. Pouchol, Bull. Soc. chim. France, № 3, 596 (1962).
91. Г. Я. Ванаг, Я. Я. Дрегелис, Изв. АН ЛатвССР, № 5, 559 (1964).

92. W. Noland, R. Lange, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1203 (1959).
93. E. P. Kohler, H. Engelbrecht, J. Am. Chem. Soc., **41**, 766 (1919).
94. H. Hass, E. Riley, Chem. Rev., **32**, 414 (1946).
95. В. С. Гринева, В. В. Перекалин, ЖОрХ, **2**, 1526 (1966).
96. H. Hass, Ind. Eng. Chem., **35**, 1151 (1943).
97. Г. Х. Бунятян, Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, № 9, 412 (1964).
98. В. В. Перекалин, А. А. Смирнова, М. М. Зобачева, Т. Я. Хвиливицкий, И. П. Лапин, Р. А. Хаунина, В. С. Поддернева, 9-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов, № 5, Изд. «Наука», 1965, стр. 63.
99. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров, Р. А. Иванова, ЖОХ, **33**, 3512 (1963).
100. Э. С. Липина, В. В. Перекалин, Я. С. Бобович, ЖОХ, **34**, 3635 (1964).
101. H. Stetter, Ber., **91**, 1344 (1958).
102. Э. С. Липина, В. В. Перекалин, ЖОХ, **34**, 3644 (1964).
103. Э. С. Липина, В. В. Перекалин, Я. С. Бобович, ЖОХ, **34**, 3640 (1964).
104. А. С. Сопова, В. В. Перекалин, О. И. Юрченко, ЖОХ, **34**, 1188 (1964).
105. А. С. Сопова, О. И. Юрченко, В. В. Перекалин, ЖОрХ, **1**, 1707 (1965).
106. А. С. Сопова, В. В. Перекалин, В. М. Лебеднова, ЖОХ, **34**, 2638 (1964).
107. В. М. Берестовицкая, В. В. Перекалин, А. С. Сопова, ЖОрХ, **2**, 1123 (1966).
108. В. М. Берестовицкая, В. В. Перекалин, А. С. Сопова, О. И. Юрченко, Материалы второго Всесоюзного совещания по химии нитросоединений, М., 1965, стр. 14.
109. D. J. Weisbladt, D. A. Little, Пат. США 2570247, 1952; C. A. **46**, 5077.
110. А. А. Тэмп, В. В. Перекалин, Авт. свид. 150841, 1962.

Глава XVII

КАРБОЦИКЛИЗАЦИЯ (ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ) *

Впервые в 1938 г. простейшие нитроалкены — нитроэтилен, 1-нитропропен-1, 1-нитропентен-1 — были введены К. Альдером с сотр.[1] в реакцию конденсации с бутадиеном-1,3, 2,3-диметилбутадиеном-1,3 и циклопентадиеном-1,3. Авторы на примере присоединения нитроэтилена к циклопентадиену-1,3 установили, что взаимодействие непредельных нитросоединений с диенами протекает по обычной схеме диенового синтеза.

К этому же выводу пришли С. Аллен с сотр.,[2] доказав строение продуктов реакции диенового синтеза (I) с β-нитростиролом (II) и стиролом (IV) следующим образом: оба продукта присоединения (III, VI) после дегидратации бромистоводородной

* Таблицы по диеновому синтезу см. В. В. Перекалин, Непредельные нитросоединения, Госхимиздат, 1961.

кислотой в уксусной кислоте образуют нафталиновые производные: 3-нитро-1, 2, 4-трифенилнафталин (V) и 1, 2, 4-трифенилнафталин (VIII), ранее описанный в литературе.[3] Нитросоединение (V) после восстановления до амина, диазотирования бутилнитритом в уксусной кислоте и удаления диазогруппы нагреванием в безводном спирте было также превращено в углеводород (VIII).

В ряде работ было показано, что непредельные нитросоединения типа

$$R—CH=CH—NO_2$$

(где R может быть алкильным,[1, 4–13] арильным[2,14–19] и гетерильным[12, 20] остатком) обычно легко вступают во взаимодействие с различными диенами: алифатическими (бутадиен-1, 3, 2-метилбутадиен-1, 3 и др.), циклическими (циклопентадиен-1, 3), ненасыщенными циклическими кетонами (метиленантрон) и бензфуранами, образуя аддукты, содержащие нитрогруппы (выходы 50—90%). При изучении взаимодействия различных диенофилов с бензфуранами установлено, что нитроалкены занимают среди них по степени активности первое место, так как скорость реагирования падает в ряду: нитроэтилен, акрилонитрил, акролеин, метилвинилкетон, акриловая кислота.[8]

Однако скорость образования аддуктов диенового синтеза в большой степени зависит от характера остатка R в непредельном нитросоединении. Так, она несколько снижается при увеличении его углеродной цепи и значительно падает, возможно вследствие пространственных затруднений, в случае алкильных остатков изостроения. Для достижения одинаковых выходов продуктов реакции — 1-нитропропена-1, 1-нитробутена-1 и 1-нитропентена-1 с 2,3-диметилбутадиеном-1,3 — потребовалось соответственно 8, 16 и 24 *ч*, а продукт реакции 1-нитропентена-1 с 2,3-диметилбутадиеном-1,3 в тождественных экспериментальных условиях образуется с выходом в два раза большим, чем выход аддукта этого же диена с 3-метил-1-нитробутеном-1.[9] 1-Нитро-2-метилпропен-1 реагирует с антраценом с большим трудом.

Непредельные нитросоединения типа

$$R'{-}CH{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}{-}NO_2$$

(где R — алкил, R′ — H) были введены в реакцию с циклопентадиеном-1,3 и 2,3-диметилбутадиеном-1,3, однако распространить эту реакцию на соединения, где R=R′—алкил, не удалось.

Позднее было осуществлено взаимодействие циклопентадиена с 2-нитробутеном-2, реагирующим менее энергично, чем 2-нитропропен-1.

2-Нитробутен-2 и β-метил-β-нитростирол были присоединены к антрацену с выходами аддуктов соответственно 0,5 и 2%; ввести в реакцию диенового синтеза β-этил-β-нитростирол даже при более жестких условиях не удалось.

Экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что углеводородные остатки при углеродном атоме, не связанном с нитрогруппой, снижают способность непредельных нитросоединений к реакции диенового синтеза. Интересны работы по улавливанию реакций диенового синтеза 1,1-динитроэтилена,[30, 32] попытки выделения которого в свободном виде были безуспешными.

При нагревании 2,2-динитроэтанола-1 с циклопентадиеном в хлорбензоле при 100—110° С образуется 6,6-динитробицикло-(2,2,1)-гептен-2 как продукт реакции диенового синтеза 1,1-динитроэтилена (не выделенного в свободном виде) с циклопентадиеном:

$$\text{(циклопентадиен)} + \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH(NO_2)_2 \end{matrix} \left[\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C(NO_2)_2 \end{matrix}\right] \longrightarrow \text{(бицикл с } CH_2\text{)} \begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}$$

1,4-Динитробутадиен-1,3 (I) значительно легче, чем мононитроалкены (при комнатной температуре), присоединяет один моль, а

при нагревании в бензоле два моля циклопентадиена:[27]

$$C_5H_6 + \begin{matrix} CH{=}CH{-}NO_2 \\ | \\ CH{=}CH{-}NO_2 \end{matrix} \longrightarrow \text{II} \longrightarrow \text{III}$$

I II III

Строение аддуктов подтверждено ИК-спектрами: у продукта II обнаруживаются полосы сопряженной (1525, 1353 *см*$^{-1}$) и несопряженной (1540, 1375 *см*$^{-1}$) нитрогрупп. В спектре аддукта III исчезает полоса сопряженной нитрогруппы и остаются полосы вторичной нитрогруппы (1543, 1375 *см*$^{-1}$).

Реакция конденсации 1,4-динитро-2,3-диметилбутадиена-1,3 с циклопентадиеном, очевидно, из-за пространственных препятствий затруднена; она протекает лишь при температуре кипения ксилола:

$$C_5H_6 + \begin{matrix} CH_3{-}C{=}CH{-}NO_2 \\ | \\ CH_3{-}C{=}CH{-}NO_2 \end{matrix} \longrightarrow$$

У 1,4- и 2,3-дифенил-1,4-динитробутадиенов пространственные препятствия столь велики, что эти соединения оказались не способными к реакции диенового синтеза.

Многочисленные наблюдения[2, 12, 15, 19] подтверждают предположение об образовании реакционного комплекса, стабилизирующегося в конечный продукт реакции:

Однако эта общая схема требует дополнительных уточнений, так как при взаимодействии несимметричных диенов (изопрена, пиперилена) с непредельными нитросоединениями (β-нитростиролом, 4-метокси-β-нитростиролом) в каждом случае было получено по два изомерных аддукта, причем преимущественно образуются производные циклогексена, имеющие метильную группу в пара- (в случае изопрена) и орто- (в случае пиперилена) положении к нитрогруппе.

В некоторых случаях в процессе реакции происходит отщепление азотистой кислоты[2,7] и окиси углерода[2] и ожидаемый аддукт не образуется, например:

$$(C_6H_5)_4C_4C{=}O + C_6H_5CH{=}CHNO_2 \longrightarrow (C_6H_5)_5C_6H$$

Однако взаимодействие 1,3-диметил-4,5-дифенилпентадиенона-1,3 с β-нитростиролом приводит к обычному продукту присоединения.[17]

Непосредственной реакции диенов с непредельными нитросоединениями всегда сопутствует параллельно протекающая полимеризация нитросоединений, снижающая выход аддукта.[7,9,21]

Введение непредельных нитросоединений, в качестве диенофилов, в реакцию диенового синтеза дало возможность синтезировать большое число разнообразных моно- и полициклических ненасыщенных соединений, содержащих нитрогруппу, не сопряженную с двойной связью. Многие из этих продуктов содержат также ароматические и гетероциклические кольца.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Alder, H. Rickert, E. Windemuth, Ber., **71**, 2451 (1938).
2. C. Allen, A. Bell, J. Gates, J. Org. Chem., **8**, 373 (1943).
3. O. Blum, Ber., **62**, 881 (1929).
4. I. Roberts, C. Lee, W. Saunders, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4501 (1954).
5. W. Wildman, D. Saunders, J. Org. Chem., **19**, 381 (1954).
6. K. Klager, J. Org. Chem., **20**, 650 (1955).
7. W. Noland, H. Freeman, M. Baker, J. Am. Chem. Soc., **78**, 188 (1956).
8. A. Etienne, A. Spire, E. Toromanoff, Bull. Soc. Chim. France, **1952**, 750.
9. N. Drake, A. Ross, J. Org. Chem., **23**, 717 (1958).
10. E. van Tamelen, R. Thiede, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2615 (1952).
11. D. Noyce, J. Am. Chem. Soc., **73**, 20 (1951).
12. Е. Г. Катаев, П. С. Матвеева, ЖОХ, **23**, 405 (1953).
13. W. Noland, R. Counsell, M. Fischer, J. Org. Chem., **21**, 911 (1956).
14. W. Wildman, R. Wildman, J. Org. Chem., **17**, 581 (1952).
15. W. Wildman, R. Wildman, W. Norton, J. Fine, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1912 (1953).
16. W. Parham, W. Hunter, R. Hanson, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5068 (1951).
17. C. Allen, J. Allan, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1260 (1942).
18. A. Huitric, W. Kumler, J. Am. Chem. Soc., **78**, 614 (1956).
19. J. Barltrop, J. Nicholson, J. Chem. Soc., **1951**, 2524.
20. D. Nightingale, M. Maiental, J. Gallagher, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4852 (1953).
21. W. Noland, R. Bambury, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6386 (1955).
22. C. Allen, A. Bell, J. Am. Chem. Soc., **61**, 521 (1939).

23. H. Fecter, J. O'Domrel, W. Schneider, L. Gast, M. Daurig, J. Org. Chem., **22**, 512 (1957).
24. W. Bailey, R. Golden, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6516 (1957).
25. N. Drake, A. Ross, J. Org. Chem., **23**, 794 (1958).
26. F. Bergmann, H. Eschinaze, M. Neeman, J. Org. Chem., **8**, 179 (1943).
27. Э. С. Липина, В. В. Перекалин, ЖОХ, **34**, 3644 (1964).
28. А. А. Дудинская, Г. А. Швехгеймер, С. С. Новиков, Изв. АН СССР. ОХН, № 3, 524 (1961).
29. А. А. Дудинская, Г. А. Швехгеймер, С. С. Новиков, Изв. АН СССР. ОХН, № 3, 522 (1961).
30. С. С. Новиков, Г. А. Швехгеймер, А. А. Дудинская, Изв. АН СССР. ОХН, № 4, 690 (1961).
31. W. E. Noland, R. Liebers, Tetrahedron, **19**, (1), 35 (1963).
32. M. H. Gold, K. Klager, Tetrahedron, **19** (1), 77 (1963).
33. M. Koremura, H. Oku, F. Shono, T. Nakanishi, C. A., **57**, 16451 (1962).
34. Г. М. Сегаль, Л. П. Рыбкина, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР. ОХН, № 7, 1253 (1963).
35. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров, П. А. Иванова, ЖОХ, **33**, 3512 (1963).
36. К. К. Бабиевский, В. М. Беликов, Н. А. Тихонова, ДАН СССР, **160**, 103 (1965).
37. А. А. Дудинская, С. С. Новиков, Г. А. Швехгеймер, Изв. АН СССР. ОХН, № 11, 2024 (1965).
38. А. А. Дудинская, Г. А. Швехгеймер, С. С. Новиков, В. И. Словецкий, Изв. АН СССР. ОХН, № 1, 182 (1961).
39. H. Feuer, R. Miller, C. B. Lawyer, J. Org. Chem., **26**, 1357 (1961).
40. М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР. ОХН, № 5, 899 (1963).

Глава XVIII

КОНДЕНСАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

Известно, что конденсация алифатических диазосоединений с непредельными соединениями, содержащими активные двойные связи, приводит к синтезу пиразолинов,[1] которые окислением могут быть превращены в пиразолы.

При исследовании реакции конденсации β-нитростирола с диазометаном В. Пархам с сотр.[2] обнаружили, что образуется смесь продуктов, являющаяся преимущественно результатом полимеризации β-нитростирола, а также его реакции с пиразолином. Этот факт может быть объяснен тем, что пиразолин, образующийся в ходе реакции, в присутствии основных катализаторов реагирует с β-нитростиролом за счет активной метиновой группы, связанной с нитрогруппой. Отсутствие продуктов полимеризации при введении в реакцию вторичных нитроарилалкенов служит подтверждением подобному объяснению. Так, при конденсации 2-нитро-1-фенилпропена-1 с диазометаном был получен с количественным выходом 3-нитро-3-метил-4-фенилпиразолин (I), превращавшийся при действии соляной кислоты или водного раствора щелочи в 3-метил-4-фенилпиразол (II).

С целью подтверждения строения полученных пиразолов было осуществлено взаимодействие непредельных нитросоединений с диазоуксусным эфиром.[2] Так, при конденсации 2-нитро-1-фенилпропена-1 с диазоуксусным эфиром был получен с 48% выходом 3-метил-4-фенил-5-карбоэтоксипиразол (III), который при гидролизе с последующим декарбоксилированием превращался в 3-метил-4-фенилпиразол (II), полученный ранее при участии диазометана:

$C_6H_5CH{=}C(CH_3){-}NO_2$ $\xrightarrow{CH_2N_2}$ I (H_5C_6, CH_3, NO_2, NH, N) $\xrightarrow[\text{или } NaOH]{HCl}$ II

$C_6H_5CH{=}C(CH_3){-}NO_2$ $\xrightarrow{N_2CHCOOC_2H_5}$ H_5C_2OOC— III (H_5C_6, CH_3, N, N—H) $\xrightarrow[-CO_2]{H_2O}$ II (H_5C_6, CH_3, N, N—H)

Реакция вторичных нитроалкенов, например 3-нитрогексена-3, с диазометаном завершалась образованием пиразола; попытки выделить нитропиразолин оказались безуспешными.

Аналогичным путем были получены: 3-этил-4-фенилпиразол, 3-метил-4-пропилпиразол и 3, 4-диэтилпиразол.

β-Бром-β-нитростирол[3] с диазометаном легко образовал 3-бром-3-нитро-4-фенилпиразолин (IV), который при действии хлористого водорода или карбоната натрия превращался соответственно в 3-бром-4-фенилпиразол (V), 3-нитро-4-фенилпиразол (VI). Строение последнего подтверждалось восстановлением его в ранее описанный 3-аминофенилпиразол:

$C_6H_5CH{=}C(NO_2)Br$ $\xrightarrow{CH_2N_2}$ IV (H_5C_6, NO_2, Br, NH, N) $\xrightarrow{HCl}$ V (H_5C_6, Br, N, N—H)

IV $\xrightarrow{Na_2CO_3}$ VI (H_5C_6, NO_2, N, N—H)

Позднее было установлено,[4] что превращение пиразолинов в пиразолы сопровождается выделением азотистой кислоты с одновременной миграцией углеводородного радикала. Подтверждением этому являлась реакция взаимодействия дифенилдиазометана с β-нитростиролом и 1-нитропропеном-1. Дифенилдиазометан и β-нитростирол в отсутствие растворителя образовали кристаллический продукт присоединения (выход 41%), которому было приписано строение 3-нитро-4, 5, 5-трифенилпиразолина (VII). При его обработке соляной кислотой выделялись окислы азота и был получен с количественным выходом 3, 4, 5-трифенилпиразол (VIII), строение которого устанавливалось встречным синтезом путем конденсации бензальдезоксибензоина и гидразина:

$$C_6H_5CH{=}CH(NO_2) \xrightarrow{(C_6H_5)_2CN_2} \underset{\text{VII}}{\text{3-}NO_2\text{-4-}C_6H_5\text{-5,5-}(C_6H_5)_2\text{-пиразолин}} \xrightarrow{-HNO_2} \underset{\text{VIII}}{\text{3,4,5-}(C_6H_5)_3\text{-пиразол (N–H)}}$$

Дифенилдиазометан с 1-нитропропеном-1 (при 0° C) образовали 3-нитро-4-метил-5, 5-дифенилпиразолин (IX), превращавшийся при обработке соляной кислотой в 3-метил-4, 5-дифенилпиразол (X):

$$CH_3CH{=}CH(NO_2) \xrightarrow{(C_6H_5)_2CN_2} \underset{\text{IX}}{\text{3-}NO_2\text{-4-}CH_3\text{-5,5-}(C_6H_5)_2\text{-пиразолин}} \xrightarrow{-HNO_2} \underset{\text{X}}{\text{3-}CH_3\text{-4,5-}(C_6H_5)_2\text{-пиразол (N–H)}}$$

Его окисление привело к 4, 5-дифенилпиразол-3-карбоновой кислоте,[5] декарбоксилированной в 4, 5-дифенилпиразол.

Детальное исследование реакции непредельных нитросоединений с дизамещенными ароматическими диазосоединениями показало, что отмеченная выше перегруппировка углеводородных радикалов, происходящая после выделения азотистой кислоты, может протекать по двум направлениям:

а) с перемещением двух радикалов и образованием пиразолина (XIV);

б) с перемещением лишь одного радикала и образованием пиразолина (XV), идентичного (XIV):

$$RCH{=}CH(NO_2) \xrightarrow{(R'_2)_2CN_2} \text{XII} \xrightarrow{-HNO_2} \text{XIV}; \quad \text{XII} \xrightarrow{-HNO_2} \text{XV}$$

По-видимому, промежуточные нитропиразолины могут образоваться вследствие атаки диазогруппой двузамещенного диазосоединения как α-, так и β-атома углерода этиленового остатка нитроалкена[6] и, следовательно, будут иметь строение XII или XIII.

Таким образом, возникла новая задача установления строения промежуточных нитропиразолинов. С этой целью дифенилдиазометан был введен в реакцию с 4-(бензилокси)-β-нитростиролом, меченным по β-углероду этиленового остатка.

Окончательное суждение об истинном механизме реакции, которая могла протекать двумя путями, дало установление изотопного состава конечных продуктов окисления. В одном случае C^{14} должен преобладать в бензойной кислоте, в другом — в двуокиси углерода:

$$C_6H_5CH_2O{-}C_6H_4{-}CH{=}C^{14}H{-}NO_2$$

$(C_6H_5)_2CN_2$ | $(C_6H_5)_2CN_2$

XVIa ↓ конц. HCl

XVIб ↓ конц. HCl

$C_6H_5CH_2O-C_6H_4-$ / C_6H_5 / $C-C^{14}$ / N / C / C_6H_5 / N / H

XVIIa

H_5C_6 / $C_6H_4-OCH_2C_6H_5$ / $C-C^{14}$ / H_5C_6 / C / N / N / H

XVIIб

$\downarrow$ Pd/H_2

HO / C_6H_5 / $C-C^{14}$ / N / C / C_6H_5 / N / H

XVIIIa

H_5C_6 / OH / $C-C^{14}$ / H_5C_6 / C / N / N / H

XVIIIб

$\downarrow$ „O"

HOOC / C_6H_5 / $C-C^{14}$ / N / C / C_6H_5 / N / H

XIXa

H_5C_6 / COOH / $C-C^{14}$ / H_5C_6 / C / N / N / H

XIXб

$\downarrow$ „O"

$CO_2 + C_6H_5-C^{14}OOH$

$C_6H_5COOH + C^{14}O_2$

После пятинедельной выдержки исходные продукты образовали кристаллический нитропиразолин (XVIa или XVIб) с выходом 40%. Обработка его этанольного раствора концентрированной соляной кислотой сопровождалась выделением окислов азота и привела к синтезу 3-[4′-(бензилокси)-фенил]-4, 5-дифенилпиразола (XVIIa или XVIIб); восстановлением над палладием он был превращен с 90—95% выходом в 3-(4′-оксифенил)-4, 5-дифенилпиразол (XVIIIa или XVIIIб). При действии горячего щелочного раствора перманганата калия получалась 4, 5-дифенилпиразол-3-

карбоновая кислота (XIXа, XIXб), которая затем окислялась до бензойной кислоты и двуокиси углерода. В продуктах окисления была обнаружена преимущественно меченная по карбоксильному углероду бензойная кислота. Следовательно, реакция протекала по варианту «а» и нитропиразолин образовался в результате атаки диазогруппой α-углерода нитроарилалкена.

Позднее было установлено,[10, 11] что присоединение дифенилдиазометана к нитроалкил(арил)алкенам завершается образованием производных 4-нитропиразолинов (ранее этим соединениям приписывалась структура 3-нитропиразолинов[4]).

Термическое разложение 4-нитропиразолинов при 147—166° С в токе кислорода при участии платинового катализатора привело к получению (с хорошими выходами) производных нитроциклопропана:

R NO₂ C₆H₅ C₆H₅ N N → R NO₂ C₆H₅ C₆H₅

Нитроэтилен с дифенилдиазометаном реагировал сразу с выделением 1-нитро-2, 2-дифенилциклопропана.[11]

Известно, что реакция конденсации 9-диазофлуорена с акрилонитрилом и метилвинилкетоном приводит к образованию производных циклопропана.[7] Позднее было исследовано действие 9-диазофлуорена на различные замещенные β-нитростирола,[8] завершавшееся также образованием (с хорошими выходами) соответствующих производных циклопропана:

N=N $\xrightarrow{RCH=CH-NO_2}$ O₂N N R N → R NO₂

R — арил, гетерил.

3, 4-Метилендиокси-β-нитростирол и 6-нитро-3, 4-метилендиокси-β-нитростирол не удалось ввести в реакцию с 9-диазофлуореном.[9]

Реакция непредельных нитросоединений с диазосоединениями открывает широкие возможности синтеза самых различных производных ряда пиразолина, пиразола и циклопропана. Полученные производные могут быть подвергнуты дальнейшим превращениям (восстановлению, гидроксилированию, окислению до карбоновых кислот).

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Pechmann, E. Burkard, Ber., **33**, 3590 (1900).
2. W. Parham, J. Bleasdale, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3843 (1950).
3. W. Parham, J. Bleasdale, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4664 (1951).
4. W. Parham, W. Hasek, J. Am. Chem. Soc., **76**, 799, 935 (1954).
5. W. Borsche, H. Hahn, Lieb. Ann., **537**, 236 (1939).
6. W. Parham, C. Serres, P. O'Connor, J. Am. Chem. Soc., **80**, 588 (1958).
7. L. Horner, E. Lingnou, Lieb. Ann., **573**, 30 (1951).
8. A. Mustafa, A. Harhash, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1383 (1954).
9. L. Horner, E. Lingnou, Lieb. Ann., **591**, 21 (1955).
10. W. E. Parham, H. G. Braxton, Jr., P. R. O'Connor, J. Org. Chem., **26**, 1805 (1961).
11. W. E. Parham, H. G. Braxton, Jr., C. Serres, Jr., J. Org. Chem., **26**, 1831 (1961).

Глава XIX

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Нитроалкены легко полимеризуются в присутствии влаги и щелочных агентов.

Г. Виланд и Е. Саккеллариос[1] обнаружили, что в присутствии следов воды нитроэтилен мутнеет и через несколько секунд с сильным разогреванием превращается в бесцветные нерастворимые хлопья полимера. Особенно бурно нитроэтилен полимеризуется в присутствии незначительных количеств щелочных, щелочноземельных карбонатов или гидрокарбонатов.[2,3] В целях полимеризации может быть использован не специально приготовленный нитроэтилен, а образующийся в процессе реакции.

При обработке метанольных, диоксановых или уксуснокислых растворов 2-нитроэтилнитрата водными растворами гидроокиси натрия, карбоната натрия или гидрокарбоната аммония также образуется полинитроэтилен.[2,3] Имеются сведения, что нитроэтилен, полученный дегидратацией нитроэтанола в присутствии фосфорной кислоты, полимеризуется при комнатной температуре в течение двух-трех дней.[4]

Д. Вофси, А. Качальский и Ю. Гродзинский[20–22] исследовали кинетику полимеризации нитроэтилена в среде метилэтилкетона, диметилформамида и тетрагидрофурана в присутствии пиридина и 3-метил-4-этилпиридина. При низких температурах инициирование происходит за счет образования комплекса между катализатором и мономером в бимолекулярном активном состоянии.

При полимеризации нитроэтилена под влиянием γ-излучения (Co^{60}) в начальный период облучения прозрачный мономер мутнеет и затем выпадает белый осадок.[23] При дальнейшем облучении смесь полимера и мономера превращается в прозрачный слабожелтый блок-полимер, образование которого, по-видимому, связано с протеканием вторичных реакций присоединения. Синтез прозрачного блок-полинитроэтилена — весьма сложный физико-химический процесс, зависящий от многих факторов, поэтому иногда

при 100% конверсии образуется частично и порошкообразный полимер.

Процесс полимеризации нитроэтилена под действием γ-излучения ингибируется гидрохиноном. Полученный радиационный полинитроэтилен нерастворим в обычных растворителях, но хорошо растворим в N, N-диметилформамиде.

1-Нитропропен-1 стабильнее нитроэтилена: он не изменяется при хранении в течение года, энергично полимеризуется при обработке щелочами,[5, 29] метилатом натрия[27, 28] и водным раствором гидрокарбоната калия,[6] превращаясь в желто-коричневый полимер, растворимый в ледяной уксусной кислоте.

2-Нитропропен-1 в отличие от 1-нитропропена-1 осмоляется даже в темноте и полимеризуется при смешении с водным гидрокарбонатом калия.[7] Полимер — мелкокристаллическое светло-желтое вещество — разлагается при 200° С, умеренно растворим в ацетоне, диоксане и уксусном ангидриде. Его восстановление водородом в диоксане над скелетным никелевым катализатором завершалось образованием линейного полимера с содержанием 24—28 аминопропановых остатков:

$$\left[-\underset{NO_2}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2- \right]_n \xrightarrow[Ni]{H_2} \left[-\underset{NH_2}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2- \right]_{24-28}$$

Гидрирование в более жестких условиях сопровождалось интенсивным дезаминированием и деструкцией полимера.[8]

1-Нитро-2-метилпропен-1 полимеризуется в присутствии хлористого бензоила.[30] Циклические нитроалкены при полимеризации превращаются в аморфные порошки желтого цвета.[30]

Простейший нитроарилалкен — β-нитростирол под влиянием света и влаги превращается постепенно в димер[10] или тример.[11] При ультрафиолетовом облучении бензольного раствора β-нитростирола через некоторое время наступает сильное помутнение, выделившийся высокомолекулярный аморфный продукт растворим в щелочи, формамиде и диметилформамиде и разлагается при температуре выше 300° С.[12, 13]

Полимеризация нитроарилалкенов катализируется также органическими основаниями.[14] Способность к полимеризации и в особенности под влиянием метиламина увеличивается у β-нитростиролов, содержащих в ядре нитрогруппу.[15]

Способность галогенонитроалкенов к полимеризации по сравнению с нитроалкенами заметно понижена.[24] 1-Хлор-1-нитроэтилен в отличие от нитроэтилена полимеризуется лишь после длительного воздействия щелочного агента. Так, хлорнитроэтилен превращается в твердый полимер после многочасового воздействия раствора гидрокарбоната натрия.[25] Галогенонитрополимеры могут быть получены также из галогенонитроспиртов.

1,2-Дибром-, 1,2-дифтор-, 1,2-дииоднитроэтаны в присутствии основных катализаторов (карбонаты и гидрокарбонаты щелочных металлов, гидроокиси щелочных и щелочноземельных металлов, третичные амины), отщепляя галогеноводороды, превращаются в галогенонитрополимеры.[26]

Реакция полимеризации непредельных нитросоединений исследована недостаточно, отсутствуют сведения о строении полимеров и путях их химических превращений (восстановление, гидролиз, денитрация).

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Wieland, E. Sakkellarios, Ber., **52**, 898 (1919).
2. A. Smith, Пат. США 2385037, 1945; C. A., **1946**, 347; Англ. пат. 572891, 1945; C. A., **1949**, 9079.
3. A. Smith, C. Scaise, R. Stanley, Пат. США 2384049, 1945; C. A., **1946**, 348.
4. K. Nowa, T. Okumura, T. Sone, Chem. High Polymers (Japan), **5**, 99 (1948); C. A., **1952**, 4471.
5. G. Buckley, C. Scaife, J. Chem. Soc., **1947**, 1471.
6. E. Schmidt, G. Rutz, Ber. **61**, 2142 (1928).
7. A. Blomquist, M. Tapp, J. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1519 (1945).
8. H. Hass, A. Susie, R. Heider, J. Org. Chem., **15**, 13 (1950).
9. B. Priebs, Lieb. Ann., **225**, 339 (1884).
10. J. Meisenheimer, F. Heim, Lieb. Ann., **355**, 268 (1907).
11. K. Gairand, C. Lappin, J. Org. Chem., **18**, 1 (1953).
12. W. Ried, M. Wilk, Angew. Chem., **65**, 398 (1953).
13. J. Tanasescu, F. Noclosan, Acad. rep. popular Rumane, Bull. Stiint Seetstiint ten si chim., **5**, 46 (1953).
14. E. Knowenagel, L. Walter, Ber., **37**, 4502 (1904).
15. K. Slotta, G. Szyszka, Ber., **68**, 184 (1935).
16. N. Lange, W. Hambourger, J. Am. Chem. Soc., **53**, 3865 (1951).
17. S. Kobayashi, C., **I**, 1026 (1928).
18. А. С. Сопова, Автореферат канд. дисс., ЛГПИ им. Герцена, 1954.
19. А. В. Топчиев, В. П. Алания, И. С. Мазель, ДАН СССР, **125**, 1048 (1959).
20. D Vofsi, A. Katchalsky, Simposio Internationale de chimica Macromoleculare, **25**, 1955.
21. D. Vofsi, A. Katchalsky, J. Polymer Sci., **26**, 127 (1957).
22. Ю. Гродзинский, А. Качальский, Д. Вофси, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, секция II, Изд. АН СССР, 1960, стр. 221.
23. В. Н. Соколов, И. Я. Поддубный, В. В. Перекалин, В. Ф. Евдокимов, ДАН СССР, **138**, 619 (1961).
24. E. Schmidt, G. Rutz, M. Trenel, Ber., **61**, 472 (1928).
25. R. Wilkendorf, M. Trenel, Ber., **57**, 306 (1924).
26. P. R. Foundation, Англ. пат. 863186; C., **1962**, 16154.
27. А. В. Топчиев, В. П. Алания, З. А. Макарова, ДАН СССР, **131**, 1359 (1960).
28. А. В. Топчиев, В. П. Алания, J. Polymer Sci., Pt. A-1, 599 (1963).
29. T. Yamashita, K. Namba, C. A., **60**, 4261c (1964).
30. А. В. Топчиев, В. П. Алания, М. Ф. Вагин, ДАН СССР, **151**, 350 (1963).
31. А. В. Топчиев, В. П. Алания, М. Ф. Вагин, ДАН СССР, **151**, 114 (1963).
32. А. В. Топчиев, В. П. Алания, В. А. Сапрано, ДАН СССР, **139**, 396 (1961).

Ч А С Т Ь   Т Р Е Т Ь Я

НИТРОЦИКЛОПРОПАНЫ

Циклопропан и его замещенные по некоторым химическим свойствам уподобляются непредельным соединениям (гидрирование, гидрогалогенирование), одновременно для них нетипичны озонирование, полимеризация).

Различие между трехчленным циклом и двойной связью стирается, когда они сопряжены, а их генетическая связь проявляется в способности к изомеризации в алкены.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА НИТРОЦИКЛОПРОПАНОВ

Химия нитроциклопропанов ведет начало с работ Е. Колера,[1,2] предложившего еще в 1916 г. принципиальную схему их синтеза, заключающуюся в конденсации дизамещенных винилкетонов (например, бензальацетофенона) с нитроалкенами, бромировании продуктов конденсации (в зависимости от условий) в α- или γ-положение и их дегидробромировании:

$$O_2N{-}CH(R) + R'{-}CH{=}CH{-}C({=}O){-}R'' \longrightarrow$$

$$O_2N{-}CH(R){-}CH(R'){-}CH_2{-}C({=}O){-}R'' \quad \text{I}$$

1) Na-соль 2) Br_2 (← I); Br_2, $CHCl_3$ (I →)

$$\text{III:}\quad O_2N(Br)C(R){-}CH(R'){-}CH_2{-}C({=}O){-}R'' \longrightarrow$$

$$\text{II:}\quad O_2N(H)C(R){-}CH(R'){-}CH(Br){-}C({=}O){-}R'' \longrightarrow$$

$$CH_3COOK \quad -HBr$$

VI IV V

Бромирование I в хлороформе заканчивается образованием α-бром-γ-нитропроизводных (II).

Бромирование натриевой соли I в хлороформе приводит к γ-бром-γ-нитропроизводным (III), а в метаноле — к смеси γ-моно- и γ, γ-дибром-γ-нитропроизводных.[3]

Циклизация II и III в нитроциклопропаны (IV) осуществляется их дегидробромированием щелочными агентами (наилучшие результаты были получены с ацетатом калия).

Дегидробромирование α-бром-γ-нитросоединений может привести к соответствующим нитроциклопропанам или к N-окисям изоксазолинов (V).[4] Образование последних исключается при дегидробромировании γ-бром-γ-нитропроизводных при условии отсутствия у них кето-енольной таутомерии, которая может привести к синтезу нитрогидрофуранов (VI).

Метод Колера был также широко развит[5] для получения различных циклопропанов с третичной нитрогруппой, связанной с кольцом.

На протяжении сорока лет он почти не претерпел никаких изменений и оставался единственным для получения нитроциклопропанов.[6]

В. А. Тартаковскому, Б. Г. Грибову, И. А. Савостьяновой и С. С. Новикову[7] при исследовании действия щелочных агентов на 1-бром-3,3-динитропропаны не удалось выделить динитроциклопропановых соединений, и продуктами реакции были лишь N-окиси 3-нитроизоксазолинов:

$$Br{-}CH_2CH_2CH(NO_2)_2 \xrightarrow{CH_3COOK}$$

Дегидрогалогенирование же 1-галоген-3-нитропропана под влиянием амида натрия или амида лития в жидком аммиаке[8] привело к синтезу (с неплохими выходами — соответственно 54 и 43%) нитроциклопропана. Хорошие результаты были получены при ис-

пользовании гидроокисей, карбонатов или гидрокарбонатов щелочных металлов в качестве дегидрогалогенирующих средств:

$$Cl{-}CH_2CH_2CH_2{-}NO_2 \xrightarrow{NaNH_2} \text{(нитроциклопропан, } NO_2 \text{ у кольца)}$$

А. С. Соповой, В. В. Перекалиным и О. И. Юрченко[9–11] был найден новый метод синтеза замещенных 1-бром-1-нитропропана нуклеофильным присоединением к β-бром-β-нитроалкенам активных метиленовых компонент.

Дегидробромирование 1-бром-1-нитропропанов, полученных этим путем, сделало доступными нитроциклопропаны, синтезируемые с трудом другими методами:

$$(O_2N)(Br)C{=}CH{-}R + H_2C(X)(Y) \longrightarrow (O_2N)(Br)CH{-}CH(R){-}CH(X)(Y) \xrightarrow{-HBr}$$

(циклопропан с заместителями R, O_2N и X, Y)

X и Y — электрофильные заместители (COOR, CN); R—H, алкил, арил, гетерил.

Взаимодействие 9-диазофлуорена с замещенными β-нитростирола[12] при нагревании в бензольном растворе заканчивалось образованием с хорошими выходами производных спиронитроциклопропанов:

$$O_2N{-}CH{=}CH{-}R + \text{(9-диазофлуорен, N=N)} \longrightarrow \left[\text{(пиразолин: R, } O_2N\text{, N, N)}\right] \xrightarrow{-N_2}$$

$$\longrightarrow \text{(спироциклопропанфлуорен с R и } NO_2\text{)}$$

Исследование реакции конденсации непредельных нитросоединений с алифатическими диазосоединениями[13] показало, что только

нитроэтилен и дифенилдиазометан сразу образуют 1-нитро-2,2-дифенилциклопропан (выход 67%):

$$O_2N-CH=CH-R + (C_6H_5)_2CN_2 \longrightarrow \left[\text{пиразолин: } (H_5C_6)_2C,\ O_2N,\ R,\ N=N\right] \xrightarrow{-N_2} \text{1-нитро-2,2-дифенил-3-R-циклопропан}$$

R — H, CH_3, C_2H_5.

Взаимодействие 1-нитропропена-1 и 1-нитробутена-1 с дифенилдиазометаном сначала приводит к нитропиразолинам, термическое разложение которых завершается синтезом нитроциклопропанов.

Реакция 1,3,5-тринитробензола с диазометаном привела к образованию производного диметаноциклогептена-1,[14-16] ступенчатое расщепление которого дало различные производные нитроциклопропанкарбоновых кислот.[17-21]

Синтез нитроциклопропанов нитрованием циклопропанов нашел ограниченное применение. Так, Г. Хасс и Г. Шехтер[22] в 1953 г. получили нитроциклопропан, нитруя циклопропан азотной кислотой в паровой фазе при 420—450° С (выход 15%).

Фенилциклопропан[23, 24] и 1,1-дифенилциклопропан[25] при действии дымящей азотной кислоты в уксусном ангидриде при —15° С нитруются только в орто- и пара-положении бензольного ядра. 1,2-Дифенилциклопропан[25] оказался устойчивым к действию дымящей азотной кислоты в уксусном ангидриде при охлаждении ниже —20° С, а при более высокой температуре превращался в смолообразную массу, из которой не удалось выделить индивидуальных веществ. Лишь при нитровании смесью нитрата меди и уксусного ангидрида при 80—90° С в течение 7 *ч* был получен 1-нитро-1,2-дифенилциклопропан:

$$\text{1,2-дифенилциклопропан } (H_5C_6,\ C_6H_5) \xrightarrow[(CH_3CO)_2O]{Cu(NO_3)_2} \text{1-нитро-1,2-дифенилциклопропан } (O_2N,\ H_5C_6,\ C_6H_5)$$

Причиной вступления нитрогруппы в трехчленный цикл является сопряжение бензольных ядер с участием малого цикла.[26]

ХИМИЯ НИТРОЦИКЛОПРОПАНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Восстановление нитроциклопропанов систематически не исследовалось. Изопропилат алюминия в изопропиловом спирте превращает нитроциклопропилкетоны в нитроциклопропилкарбино-

лы,[28, 44, 50] образующие на скелетном никелевом катализаторе аминоциклопропилкарбинолы:[50]

$$\text{R, R'CO-циклопропан-}NO_2 \xrightarrow{[(CH_3)_2CHO]_3Al} \text{R, R'CHOH-циклопропан-}NO_2 \xrightarrow{\text{„H"}} \text{R, R'CHOH-циклопропан-}NH_2$$

Непосредственное восстановление нитроциклопропилкетонов на скелетном никелевом катализаторе приводит к раскрытию циклопропанового кольца и завершается образованием соответствующих пирролинов:[50]

$$\text{R, COR'-циклопропан-}NO_2 \xrightarrow{Ni/H_2} \text{пирролин (R; —R'; N—H)}$$

Попытки получить аминоциклопропаны из 2-нитро-1-пропил-3,3-дикарбоэтоксициклопропана,[9] 2-нитро-1-фенил-3,3-дикарбометоксициклопропана,[9] 2-нитро-1,1-дифенил-3-метилциклопропана[13] и 3-нитро-2-фенилспироциклопропан-1,9-флуорена[13] при восстановлении на скелетном никелевом катализаторе не увенчались успехом. Два первых соединения были превращены в соответствующие эфиры пирролидонкарбоновых кислот:

$$\text{R, (COOR')}_2\text{-циклопропан-}NO_2 \xrightarrow{Ni/H_2} \text{пирролидон (R, COOR'; =O; N—H)}$$

R — C_3H_7, C_6H_5; R' — CH_3, C_2H_5.

Восстановление 1-(*n*-бромбензоил)-2-нитро-3-фенилциклопропана цинком в спиртовом растворе привело к γ-нитрокетону:[3]

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{, CO—C}_6\text{H}_4\text{—Br-циклопропан-}NO_2 \xrightarrow{\text{„H"}} O_2N{-}CH_2CH(C_6H_5)CH_2CO{-}C_6H_4{-}Br$$

Бромирование нитроциклопропанов протекает с трудом. Так, 3-нитро-1-бензоил-2-фенилциклопропан удалось пробромировать лишь при длительном кипячении концентрированного раствора нитроциклопропана в четыреххлористом углероде с бромом на солнечном свету:[3]

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{, COC}_6\text{H}_5\text{-циклопропан-}NO_2 \xrightarrow{Br_2} C_6H_5CHBrCH(NO_2)CHBrCOC_6H_5$$

Реакция нитроциклопропанов с галогеноводородами (хлористым и бромистым водородом) приводит к раскрытию кольца:[2, 3, 32, 39, 49]

$$\underset{NO_2}{\overset{R\quad COR'}{\triangledown}} \xrightarrow{HBr} RCHBr\underset{NO_2}{\underset{|}{C}}HCH_2COR'$$

Производные нитроциклопропана инертны к действию перманганата калия в ацетоне.[28–30, 41]

Характерным свойством нитроциклопропанов является легкость раскрытия цикла при действии органических оснований.[2, 3] Это наиболее широко изученная область химических превращений нитроциклопропанов, где внимание было сосредоточено на выяснении механизма реакции.[28–39]

Взаимодействие 1-бензоил-2-фенил-3-нитроциклопропана с алкоголятами привело к образованию, через стадию метоксипроизводного (I), β-дикетона (II):[36]

$$\underset{NO_2}{\overset{C_6H_5\quad COC_6H_5}{\triangledown}} \xrightarrow{CH_3ONa} \underset{I}{C_6H_5CH_2\underset{OCH_3}{\underset{|}{C}}{=}CHCOC_6H_5} \xrightarrow{H^{\oplus}}$$

$$\longrightarrow \underset{II}{C_6H_5CH_2COCH_2COC_6H_5}$$

По мнению Е. Колера и Л. Смита,[32] первой стадией реакции является образование циклопропенового производного (I), изомеризующегося в ацетиленовый кетон (II), к которому затем присоединяется спирт:[42]

$$\underset{NO_2}{\overset{R\quad COR'}{\triangledown}} \xrightarrow{CH_3ONa} \left[\underset{I}{\overset{R\quad COR'}{\triangledown}} \longrightarrow \underset{II}{RCH_2C{\equiv}CCOR'}\right] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RCH_2\underset{OCH_3}{\underset{|}{C}}{=}CHCOR'$$

R, R′ — алкил, циклопропил, арил.

Согласно другому механизму, предложенному позднее, промежуточным продуктом этой реакции является непредельный нитрокетон, в котором нитрогруппа замещается метоксильным остатком. [28]

Необходимым условием осуществления этой реакции является присутствие электрофильного заместителя (карбонильной группы) у атома углерода цикла, не связанного с нитрогруппой. [28]

Взаимодействие третичных нитроциклопропанов с основаниями [39] при условии сохранения электрофильной группы приводит, в зависимости от их строения, к непредельным нитрокетонам и енольным эфирам 1,4-дикетонов: [41–46]

R″ COR′ R NO₂ → RCH—C—COR′ (NO₂, CHR″); → R′C=CCH₂COR′ (H₃CO, R″)

В присутствии метилата натрия третичные нитроциклопропаны легко денитруются и образуют циклопропены: [6, 47, 48]

R COOR′ COOR′ H₅C₆ NO₂ —(−HNO₂)→ R COOR′ COOR′ C₆H₅

Денитрация вторичных нитроциклопропанов почти не изучена. Описано лишь интересное превращение 3-нитро-2,2-карбэтокси-1-(*м*-нитрофенил)-циклопропана в димерный продукт: [38]

O₂N COR′ COR′ NO₂ → O₂N COOR′ COOR′ ↓ NO₂ R′OOC R′OOC COOR′ COOR′ O₂N

Реакция нитроциклопропилкетонов с малоновым эфиром в присутствии метилата натрия приводит к эфирам α-пиронов [32, 34, 36, 37]

Таблица

Нитроциклопропаны

№ п. п.	Полученное вещество	Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
1	NO_2	т. кип. 66—67,5/58	15, 54, 44	22 8
2	NO_2; H_5C_6; C_6H_5	144	20	25
3	H_5C_6; H_5C_6; NO_2	117—118	67	13
4	NO_2; C_6H_5; H_3C; C_6H_5	95—96	36	13
5	NO_2; C_6H_5; H_5C_6; C_6H_5	104—105	64	13
6	NO_2; H_3C; H_3C; $CHOHCH_3$	56,5—57	48	28
7	C_6H_5; NO_2; H_3CHOHC; CH_3	т. кип. 152—160/10	62	44
8	NO_2; H_5C_6; CH; OH	83—83,5	95	50

№ п. п,	Полученное вещество	Температура плавление, °С	Выход, вес. %	Литература
9	NO_2; H_3C, H_3C; $COCH_3$	т. кип. 107—108/11 68—71/0,2	84	28 37
10	$(CH_3)_2$; NO_2; CH_3CO; CH_3	т. кип. 73—83/2,3	72,9	46
11	NO_2; COC_6H_5; H_3C; CH_3	85—86	31	31, 37
12	NO_2; H_3C, H_3C; COC_6H_5	65,5—66,5	75	31, 37
13	NO_2; H_5C_6; $COCH_3$	т. кип. 130—134/1	31	35
14	C_6H_5; NO_2; CH_3CO; CH_3	58—60 т. кип. 106—118/13	34	41
15	NO_2; H_5C_6; $COC(CH_3)_3$	94	60	39
16	NO_2; H_5C_6; COC_6H_5	97—98	61, 33	2, 38, 29
17	NO_2; C_6H_5CO; C_6H_5	131	90	41

№ п. п.	Полученное вещество	Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
18	NO_2; H_5C_6; CO—C_6H_4—Br	165—166,5 135,5—136 120,5—121	86	29, 53
19	NO_2; H_5C_6; CO—C_6H_4—Cl	121 144	65	32
20	NO_2; H_5C_6CO; CO—C_6H_4—Cl	66—67 157—159	20	32
21	C_6H_5; O_2N; H_5C_6; CO—C_6H_4—OCH_3	187 137	41,6	42
22	H_3C CH_3; NO_2; CH_3; H_5C_6CO	101—102 55,2—55,7	82	45, 54
23	H_3C CH_3; NO_2; CH_3; CH=CH—CH=CHCO (CH—C_6H_5)	96,2—97	36	46
24	NO_2; H_5C_6; CO— (cyclopropyl)	75—75,5; 62,5—63;	91	30, 50
25	H_3C NO_2; H_5C_6; CO— (cyclopropyl)	67—67,5	32	44

№ п. п.	Полученное вещество	Температура плавления, °С	Выход, вес. %	Литература
26	NO_2; COC_6H_5	52—53 76,3—77	70	30
27	NO_2; COOH	121—121,5	54	17
28	NO_2; H_3C; H_3C; COOH	121—122	25	28
29	O_2N; HOOC; NO_2; $COCH_2CH_2—NO_2$	106—108	56	17
30	O_2N; H_3COOC; NO_2; $COCH_2CH_2—NO_2$	82,5—83,5	—	17
31	$HOOCH_2C$; NO_2; NO_2	174—176 (разл.)	82	18
32	H_3COOCH_2C; NO_2; NO_2	86—87	—	18
33	HOOC; NO_2; NO_2; $CHOCH_3$; $CH_2—NO_2$	167—169	32	18
34	H_3COOC; NO_2; NO_2; $CHOCH_3$; $CH_2—NO_2$	140—141	—	18
35	NO_2; $COOC_2H_5$; H_3C; $COOC_2H_5$	т. кип. 141—142/2	20	9, 10

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Температура плавления, °С	Выход, вес. %	Литература
36	NO_2; H_5C_2OOC, H_5C_2OOC; C_3H_7	т. кип. 138—140/1	28	9, 10
37	NO_2; H_3COOC, H_3COOC; C_3H_7	т. кип. 112—114/0,5	59	9, 10
38	NO_2; H_3COOC, H_3COOC; C_6H_5	т. кип. 142—152/0,6	41	9, 10
39	NO_2; H_3COOC, H_3COOC; $—NO_2$	113	77	10, 11
40	NO_2; H_3COOC, H_3COOC; NO_2	122—123 99—100	100 17	38, 10, 11 10, 11
41	H_5C_6 NO_2; H_3COOC, H_3COOC; C_6H_5	129	—	6
42	H_5C_6 NO_2; H_3COOC, H_3COOC; NO_2	167—169	27,6	47
43	HOOC NO_2; COOH	147—151 (разл.)	66	17

№ п. п.	Полученное вещество	Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
44	NO_2; O=C; C=O; O	125,5—128	54	17
45	NO_2; O=C; $CH—CH_2CH_2—NO_2$; O	147,5—148,5	66	17
46	NO_2; HOOC; NO_2; COOH	155	52	17
47	NO_2; H_3COOC; NO_2; $COOCH_3$	125,5—126	100	17
48	NO_2; $HOOCH_2C$; NO_2; CHO	160 (разл.)	64	18
49	NO_2; $HOOCH_2C$; NO_2; COOH	160	56	18
50	NO_2; H_3COOCH_2C; NO_2; $COOCH_3$	79—80	—	18
51	NO_2; O_2N; NO_2	150—151	32,5	16
52	NO_2; O_2N; NO_2; O	175	50	18

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
53	NO_2, O_2N, N, N, O, H	249—251	67	16
54	NO_2, O_2N, N, N, H	168—170	89	16
55	NO_2, O_2N, N, N, O, CH_3	147,5—149,5	50	16
56	NO_2, O_2N, N, N, O_2N	184	18	16
57	NO_2, O_2N, N, N, O_2N, H	194—195	21,65	16
58	COC_6H_5, NO_2	103—104	21	34
59	H_9C_{16}, NO_2	151	56	12

Продолжение

№ п. п.	Полученное вещество	Температура плавления, °C	Выход, вес. %	Литература
60	H_5C_6 NO_2	172	81	12
61	NO_2 NO_2	191—192	46	12
62	O_2N NO_2	180	71	12
63	O_2N- NO_2	193	78	12

ЛИТЕРАТУРА

1. E. P. Kohler, J. Am. Chem. Soc., **38**, 889 (1916).
2. E. P. Kohler, H. E. Engelbrecht, J. Am. Chem. Soc., **41**, 1379 (1919).
3. E. P. Kohler, H. E. Williams, J. Am. Chem. Soc., **41**, 1644 (1919).
4. L. J. Smith, Chem. Rev., **23**, 256 (1938).
5. R. A. Raphael, E. H. Rood, Chemistry of Carbon Compounds, Elsevier, IIA, 23 (1953).
6. E. F. Darling, E. W. Spanagel, J. Am. Chem. Soc., **53**, 1117 (1931).
7. В. А. Тартаковский, Б. Г. Грибов, И. А. Савостьянова, С. С. Новиков, Изв. АН СССР. ОХН, **1965**, 1644.
8. Paul G. Bay, Пат. США 3100805, 1963; С. А., **60**, 421 (1964).
9. А. С. Сопова, О. И. Юрченко, В. В. Перекалин, ЖОрХ, **1**, 1707 (1965).
10. О. И. Юрченко, А. С. Сопова, В. В. Перекалин, Тезисы докладов XVIII герценовских чтений, ЛГПИ им. А. И. Герцена, 1965, стр. 101.
11. В. М. Берестовицкая, В. В. Перекалин, А. С. Сопова, О. И. Юрченко, Материалы II Всесоюзного совещания по химии нитросоединений, М., 1965, стр. 14.
12. A. Mustafa, A. Harhash, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1383 (1954).
13. W. E. Parham, H. G. Braxton, C. Serres, J. Org. Chem., **26**, 1831 (1961).
14. J. Heinke, Ber., **31**, 1395 (1898).

15. H. von Pechmann, Ber., **33**, 627 (1900).
16. Th. J. de Boer, J. C. van Velzen, Rec. trav. chim., **78**, 947 (1959).
17. Th. J. de Boer, J. C. van Velzen, Rec. trav. chim., **79**, 231 (1960).
18. Th. J. de Boer, J. C. van Velzen, Rec. trav. chim., **79**, 430 (1960).
19. Nitro Compounds, Wydawnictwa naukowa techniczne, Warszawa, 1964, стр. 339.
20. J. Smidt, Th. J. de Boer, Rec. trav. chim., **79**, 1235 (1960).
21. Th. J. de Boer, J. C. van Velzen, Rec. trav. chim., **81**, 160 (1962).
22. H. B. Hass, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1382 (1953).
23. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, В. К. Потапов, ЖОХ, **29**, 3233 (1959).
24. Ю. С. Шабаров, В. К. Потапов, Р. Я. Левина, ЖОХ, **34**, 3127 (1964).
25. Ю. С. Шабаров, В. К. Потапов, Р. Я. Левина, ЖОХ, **33**, 3893 (1963).
26. Ю. С. Шабаров, В. К. Потапов, Н. М. Колоскова, А. А. Поджеребкова, В. С. Свирина, Р. Я. Левина, ЖОХ, **34**, 2829 (1964)
27. D. J. Markees, A. Burger, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2031 (1949).
28. L. J. Smith, V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2676 (1949).
29. L. J. Smith, E. D. Holly, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1472 (1956).
30. L. J. Smith, E. R. Rogier, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3831 (1951).
31. L. J. Smith, V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2671 (1949).
32. E. P. Kohler, L. J. Smith, J. Am. Chem. Soc., **44**, 624 (1922).
33. L. J. Smith, B. K. Davis, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5376 (1954).
34. L. J. Smith, R. M. Scribner, J. Am. Chem. Soc., 78, 3412 (1956).
35. L. J. Smith, J. S. Schowell, J. Org. Chem., **17**, 836 (1952).
36. L. J. Smith, R. E. Kelly, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3300 (1952).
37. L. J. Smith, R. E. Kelly, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3305 (1952).
38. E. P. Kohler, S. F. Darling, J. Am. Chem. Soc., **52**, 424 (1930).
39. E. P. Kohler, Srimivasa Rao, J. Am. Chem. Soc., **41**, 1697 (1919).
40. E. P. Kohler, J. Am. Chem. Soc., **44**, 379 (1922).
41. C. F. H. Allen, M. P. Bridgess, J. Am. Chem. Soc., **51**, 2151 (1929).
42. E. P. Kohler, P. Allen, J. Am. Chem. Soc., **50**, 884 (1928).
43. L. J. Smith, W. L. Kohlhasse, J. Org. Chem., **21**, 816 (1956).
44. L. J. Smith, L. S. Showell, J. Org. Chem., **17**, 827 (1952).
45. L. J. Smith, W. L. Kohlhasse, R. J. Brotherton J. Am. Chem. Soc., **78**, 2532 (1956).
46. L. J. Smith, W. L. Kohlhasse, J. Org. Chem., **21**, 816 (1956).
47. E. P. Kohler, S. F. Darling, J. Am. Chem. Soc., **52**, 1174 (1930).
48. Fairil Lyn Carter, Vernon L. Frampton, Chem. Rev., **64**, **497** (1964).
49. L. J. Smith, E. D. Holly, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1475 (1956).
50. L. J. Smith, E. R. Rogier, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3831 (1951).
51. J. F. Brown, Jr., J. Am. Chem. Soc., **77**, 6341 (1955).
52. W. G. Brown, C. A., **60**, 9159^e (1964).
53. L. J. Smith, E. D. Holly, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1480 (1956).
54. L. J. Smith, R. J. Brotherton, J. Org. Chem., **22**, 75 (1957).

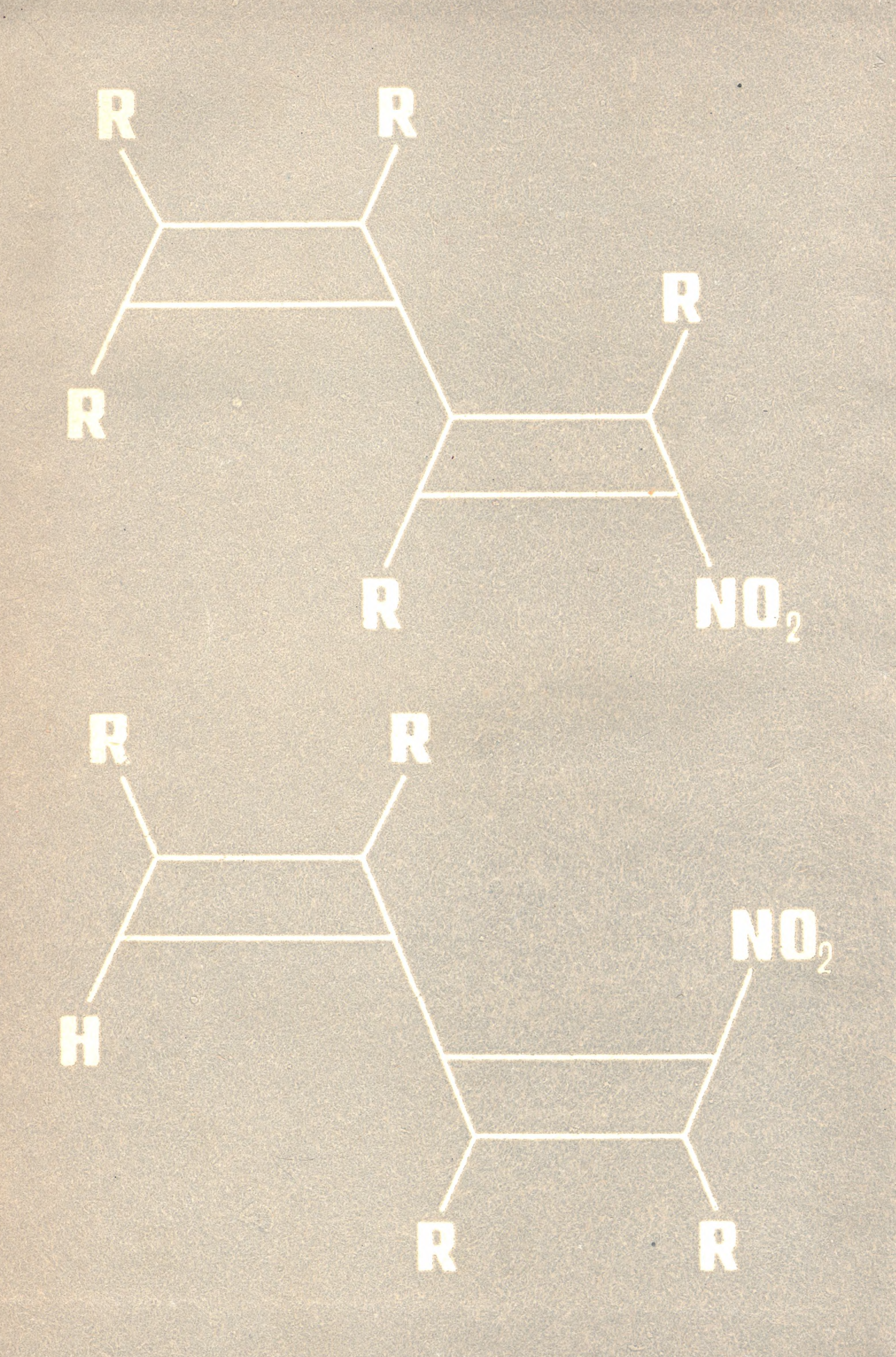
СОДЕРЖАНИЕ

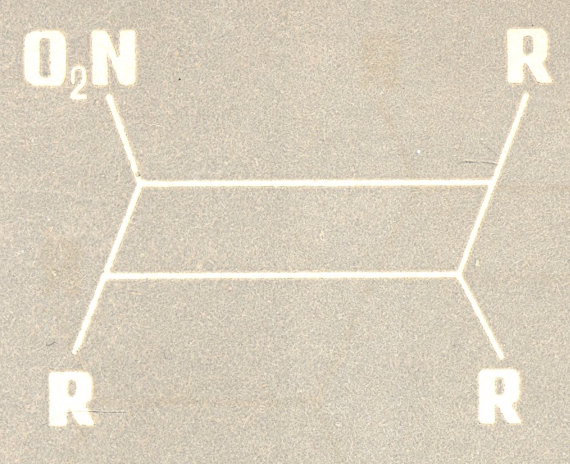
Часть вторая

Непредельные сопряженные нитросоединения (нитровинилы)

Часть третья

Нитроциклопропаны


R
R
R
R
R
NO2
R
R
NO2
H
R
R



R
NO_2
H
H
O_2N
R

2 р. 01 к.


НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ